ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

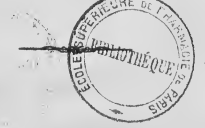
DU 17 FÉVRIER 1889.

(Section de physique, chimie et toxicologie.)

DES PHÉNOLS

PAR J. LAFONT

Docteur ès-sciences,
Pharmacien de l'hôpital Cochin,
Préparateur à l'École de pharmacie.



PARIS
IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
A. DAVY, SUCCESSEUR DE A. PARENT
52, RUE MADAME ET RUE CORNEILLE, 3

1889

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

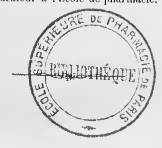
DU 17 FÉVRIER 1889.

(Section de physique, chimie et toxicologie.)

DES PHÉNOLS

PAR J. LAFONT

Docteur ès-sciences,
Pharmacien de l'hôpital Cochin,
Préparateur à l'École de pharmacie.



PARIS
IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
A. DAVY, SUCCESSEUR DE A. PARENT
52, RUE MADAME ET RUE CORNEILLE, 3

1889

CONCOURS D'AGREGATION

SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE

Juges du Concours:

Président : M. RICHE.
Juges : MM. JUNGFLEISCH.
MOISSAN.
LE ROUX.
BOUCHARDAT.
SCHLAGDENHAUFFEN.
QUESNEVILLE.

Juges suppléants :

MM. PRUNIER.
BOURGOIN.
VILLIERS-MORIAMÉ.
CHASTAING.

Secrétaire :

M. MADOULÉ.

Candidats :

MM. BÉHAL.
GAUTIER.
LAFONT.
LEIDIÉ.
MM. OUVRARD.
PATEIN.
KLOBB.

DES PHÉNOLS



HISTORIQUE

Depuis un certain nombre d'années déjà, on connaissait quelques composés ternaires, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène susceptibles de se combiner avec les acides pour former des éthers, et avec les oxydes pour donner des corps analogues aux sels des acides organiques.

Dans ce cas se trouvait l'acide phénique $C^{12} H^6 O^2$ appelé également quelquefois à cause de ses propriétés alcool phénique. Ce corps fut retiré par Runge, en 1834, des goudrons de houille. Son origine lui fit donner le nom de *phénol*. Quelques années plus tard, en 1854, Williamson et Fairlie, obtinrent toujours avec les goudrons de houille un homologue supérieur du phénol, l'hydrate de crésyle $C^{14} H^8 O^2$. En 1859, Lallemand fit l'étude d'un corps antérieurement préparé par Doveri à l'état impur, le thymol $C^{20} H^{14} O^2$, et ses recherches le conduisirent à rapprocher l'un de l'autre, le phénol et le thymol, composés possédant des réactions analogues.

Schele avait auparavant, en 1786, préparé l'acide

pyrogallique $C^{12} H^6 O^6$ par l'action de la chaleur sur l'acide gallique, mais sans se rendre compte des réactions produites, aussi avait-il nommé le nouveau composé acide gallique sublimé. Nous savons aujourd'hui que ce corps appartient au groupe des phénols.

Plusieurs dérivés de l'acide phénique avaient été également obtenus, soit en partant du phénol lui-même, soit d'autres composés et, dans ce dernier cas, les relations existant entre le phénol et ses dérivés furent méconnues au moins pendant un certain temps. Tels étaient l'acide picrique $C^{12} H^3 (AzO^4)^3 O^2$ préparé en 1788 par Hausmann par l'action de l'acide azotique sur l'indigo, et l'aniline retirée par Unverdorben en 1826 des produits de la distillation de l'indigo en présence de la potasse.

Monsieur Berthelot, en 1860 (1) après avoir observé les particularités de l'éthérification de l'acide phénique et du thymol, a créé une nouvelle classe de corps dans laquelle il a rangé les composés connus ayant des propriétés analogues à celle de l'acide phénique, et à laquelle il a donné le nom de *phénols*, employant pour la désigner, le nom du composé le mieux connu de cette classe. La légitimité de ce groupe a été bientôt reconnue, et aujourd'hui tous les chimistes admettent la fonction phénolique.

A cette époque, les phénols isolés ou étudiés étaient en petit nombre ; mais depuis, les recherches de plusieurs expérimentateurs ont fait connaître un grand

(1) Berthelot. Chimie organique fondée sur la synthèse, tome I, page 466.

nombre de corps qui trouvent place tout naturellement dans cette catégorie.

C'est ainsi que différentes méthodes synthétiques, que nous étudierons en détail, appliquées aux divers carbures benzéniques, notamment celle qui a été indiquée par MM. Wurtz, Dusart et Kékulé, ont permis d'obtenir de nouveaux phénols, ou bien de reproduire par des procédés nouveaux des corps déjà connus.

Dans cet exposé, après avoir défini la fonction phénolique, nous ferons : 1° un essai de classification des phénols ; 2° nous passerons en revue les principales méthodes synthétiques que l'on emploie pour obtenir les phénols, ainsi que leurs modes de préparation ; 3° nous nous occuperons de l'action des divers agents et des réactifs sur les phénols, nous aurons ainsi à traiter des dérivés de substitution, des composés éthérés, et en dernier lieu des corps contenant de l'azote dans leur molécule.

CHAPITRE I

Fonction phénolique.

Les différents corps que l'on classe aujourd'hui dans la catégorie des phénols, appartiennent à la série aromatique dont la benzine est pour ainsi dire le pivot. Pour se faire une idée aussi exacte que possible de la nature des phénols, on doit les considérer comme dérivés soit de la benzine, ou de ses homologues, tel sera le cas du phénol ordinaire, $C^{12}H^{6}O^{2}$ des crésylols $C^{14}H^{8}O^{2}$, etc..., soit de carbures plus complexes que l'on peut envisager ainsi que la benzine, comme résultant de la condensation de l'acétylène, mais avec perte d'hydrogène, tel sera le cas des naphtols $C^{20}H^{8}O^{2}$, des phénols anthracéniques $C^{28}H^{10}O^{2}$.

Un phénol se forme toutes les fois que l'on substitue une molécule d'eau $H^{2}O^{2}$ à deux épuivalents d'hydrogène H^{2} appartenant à une molécule d'acétylène faisant elle-même partie d'un groupe ternaire benzine. Ainsi la benzine.

$$(C^{4}H^{2})\ (C^{4}H^{2})\ C^{4}H^{2})$$

donnera le phénol ordinaire

$$[C^{4}H^{2}O^{2}]\ (C^{4}H^{2})\ (C^{4}H^{2})$$

le toluène $[C^{4}\ (C^{2}H^{4})]\ (C^{4}H^{2})\ (C^{4}H^{2})$ pourra donner plu-

sieurs phénols isomériques $C^{14}H^{8}O^{2}$ ainsi que nous le verrons plus tard.

Si dans ce dernier carbure on fait porter la substitution sur l'hydrogène du formène $C^{2}H^{4}$, il se produira un composé isomérique avec les phénols précédents, mais qui sera un alcool, l'alcool benzylique.

Les autres homologues de la benzine, tels que les xylènes $C^{16}H^{10}$ les cymènes $C^{20}H^{14}$, etc., engendreront dans des conditions analogues à celles qui précèdent, soit des phénols, soit des alcools, la benzine seule ne donnant qu'un phénol. Aussi pourrons-nous dériver des homologues supérieurs de la benzine, des phénols et des alcools isomériques.

En employant la notation et le langage atomiques, on dira que l'on obtient le phénol $C^{6}H^{5}$, OH, en substituant un hydroxyle OH, groupe monovalent à un atome d'hydrogène de la benzine, les crésylols en substituant OH à l'un des atomes d'hydrogène du noyau central, et l'alcool benzylique en faisant porter la substitution sur la chaîne latérale.

C'est ainsi que les choses se passent lorsqu'on ne considère que la substitution d'une seule molécule d'eau à deux équivalents d'hydrogène dans les carbures monobenzéniques, mais les distinctions entre alcools et phénols sont plus difficiles à saisir lorsqu'on est en présence de substitutions multiples, surtout dans les carbures polybenzéniques.

En laissant de côté pour le moment ces complications, nous dirons que la fonction phénolique dans toute sa netteté, résulte de l'introduction d'une molécule d'eau dans une molécule de benzine, à la place de deux équivalents d'hydrogène ; que cette molécule de benzine ait

ou n'ait pas été modifiée par des substitutions antérieures.

Cette fonction se retrouve en entier dans le phénol ordinaire $C^{12}H^6O^2$ qui est le type le plus complet et le mieux étudié de cette classe de composés. C'est cette raison, qui dans la suite de cet exposé nous le fera souvent prendre comme exemple.

La benzine se comporte dans beaucoup de réactions comme un corps saturé, aussi donne-t-elle aux phénols une physionomie particulière qui constitue leur caractéristique.

Ils semblent occuper dans la classification des composés organiques, une place intermédiaire entre les alcools et les acides. Nous allons examiner comparativement quelques-unes des propriétés de ces trois groupes de corps, cet examen sera en quelque sorte la définition détaillée de la fonction phénolique.

Les phénols se rapprochent des alcools parmi lesquels on les a quelquefois placés par les deux réactions suivantes :

Ils possèdent la propriété de donner soit des éthers proprement dits comme l'éther acétique du phénol ordinaire.

$$C^{12}H^4\ (C^4H^4O^4)$$

analogue à l'éther acétique de l'alcool éthylique

$$C^4H^4\ (C^4H^4O^4)$$

soit des éthers mixtes

$$C^2H^2\ (C^{12}H^6O^2) \text{ ou } C^{12}H^4\ (C^{12}H^6O^2)$$

répondant aux éthers mixtes.

$$C^2H^2\ (C^4H^6O^2) \text{ ou } C^4H^4\ (C^4H^6O^2)$$

La substitution d'une molécule d'ammoniaque AzH^3 à une molécule d'eau H^2O^2 dans les phénols, produit des

bases analogues à la phénylamine $C^{12}H^4AzH^3$, comparable à l'éthylamine $C^4H^4AzH^3$, base dérivée de l'alcool éthylique.

Un examen plus complet nous fera connaître une série de propriétés distinguant nettement les phénols des alcools.

L'acide chlorhydrique HCl, agit sur les alcools pour donner des éthers chlorhydriques, exemple : C^4H^4HCl l'acide chlorhydrique n'agit que faiblement sur les phénols et les éthers chlorhydriques $C^{12}H^4HCl$, $C^{12}H^2$ (HCl) C^2H^4) ne peuvent être obtenus que par l'action du perchlorure de phosphore Ph Cl^5.

Les éthers mixtes des phénols, tels que les éthers méthylphénique C^2H^2 ($C^{12}H^6O^2$) éthylphénique C^4H^4 ($C^{12}H^6O^2$) se comportent à l'égard des réactifs, tout autrement que les éthers mixtes des alcools ; les premiers entrent en réaction comme s'ils n'étaient constitués que par un composé unique.

L'action des réactifs énergiques comme l'acide azotique, est notamment remarquable. Tandis que sous son influence, l'éther méthyl-éthylique et ses analogues, sont décomposés, la molécule est dédoublée en donnant des produits correspondants aux deux composants, l'alcool méthylique $C^2H^4O^2$ et l'alcool éthylique $C^4H^6O^2$, le phénate de méthyle réagit intégralement, sans dédoublement de la molécule pour donner des produits dérivés du composé C^2H^2 ($C^{12}H^6O^2$).

L'acide azotique agissant sur les phénols, ne donne pas de dérivé éthéré, comparable à l'éther azotique C^4H^4 (AzO^6H) mais seulement des produits de substitution nitrés tels que $C^{12}H^5$ (AzO^4) O^2, $C^{12}H^4$ (AzO^4) $^2O^2$ $C^{12}H^3$ (AzO^4)^3 O^2..., obtenus avec le phénol ordinaire.

Les dérivés de substitution nitrés, ne sont pas les seuls que l'on puisse obtenir. Le chlore, le brome, l'iode peuvent aussi prendre dans les phénols la place de l'hydrogène, et cela à équivalents égaux sans que cette substitution soit précédée d'un départ d'hydrogène, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^{12}H^{6}O^{2} + Cl^{2} = C^{12}H^{5}ClO^{2} + HCl.$$

Les halogènes réagissent énergiquement sur les alcools, mais dans la première action, avant de se fixer sur la molécule de l'alcool employé, ils lui enlèvent de l'hydrogène.

$$C^{4}H^{6}O^{2} + Cl^{2} = C^{4}H^{4}O^{2} + 2\ HCl,$$

la substitution ne se produit qu'ultérieurement.

L'oxydation des phénols les différencie encore des alcools ; ils ne donnent pas d'aldéhyde normal, ni d'acide, propriété qu'ils partagent il est vrai, avec les alcools tertiaires. Une famille de phénols, celle des hydroquinons semble faire exception à cette règle. Sous l'influence des agents oxydants, ils donnent par perte d'hydrogène des corps nommés quinons qui à leur tour par hydrogénation, retournent aux hydroquinons, mais l'oxydation de ces quinons ne donne pas d'acide organique correspondant.

Les agents déshydratants réagissent sur les alcools pour leur enlever de l'eau, et en dégager des carbures (préparation de l'éthylène, etc.) ; rien de semblable avec les phénols ; on obtient des produits de condensation retenant toujours de l'oxygène.

Les alcalis dérivés des phénols, sont d'après M. Cannizaro, des bases moins énergiques que les alcalis dérivés des alcools isomériques, ainsi les toluidines $C^{12}H^{2}$ (AzH^{3}) $(C^{2}H^{4})$ dérivées des crésylols $C^{12}H^{2}$ $(H^{2}O^{2})$ $(C^{2}H^{4})$ seraient des bases moins énergiques que la

benzylammine $C^{12}H^{4}$ ($C^{2}H^{2}AzH^{3}$) dérivée de l'alcool benzylique $C^{12}H^{4}$ ($C^{2}H^{4}O^{2}$).

L'action des oxydes métalliques est de nature à faire séparer les phénols des alcools, en les rapprochant des acides. En effet, les phénols mis en présence de ces oxydes, contractent avec la plupart d'entre eux des combinaisons assez stables, tandis que les alcools ne se combinent que dans des conditions déterminées, et particulièrement avec les oxydes alcalins ou alcalino-terreux ; en tout cas, ces dernières combinaisons sont détruites par la présence d'une grande quantité d'eau. Les phénols au contraire, traités en solutions étendues par une lessive de soude donnent lieu à une élévation de température évidente.

M. Berthelot (1) a mesuré la chaleur dégagée dans la saturation du phénol ordinaire $C^{12}H^{6}O^{2}$ dissous dans l'eau par des solutions alcalines étendues ; les résultats obtenus :

avec la soude	+ 7	calories	34
»	potasse	+ 7	»	60
»	chaux	+ 7	»	4
»	baryte	+ 7	»	5

définissent thermiquement la fonction phénolique. Ces quantités de chaleur sont inférieures à celles que l'on obtient, environ 14 calories, dans la saturation des acides organiques forts, par les alcalis dans des conditions identiques, c'est-à-dire en solutions étendues, et sont à peu près égales aux chaleurs de neutralisation des acides faibles, acides sulfhydrique, arsénieux et carbonique.

(1) Berthelot. Essai de mécanique chimique, tome II, page 263.

CHAPITRE II

CLASSIFICATION DES PHÉNOLS

Phénols monoatomiques ou monophénols.

Nous avons montré comment avec un carbure monobenzénique se forme une fonction phénolique. Le phénol ordinaire $C^{12}H^6O^2$ devient ainsi un dérivé monosubstitué de la benzine $C^{12}H^6$ ou $(C^4H^2)(C^4H^2)(C^4H^2)$, et quelle que soit la molécule d'acétylène modifiée, le corps que l'on obtiendra sera toujours le même, unique; en résumé, la formation du phénol obéit à la loi générale des produits de substitution dérivés de la benzine, à savoir que l'on n'a qu'un seul composé monosubstitué.

Avec le toluène, il n'en est pas de même. Ce carbure est déjà un composé mono-substitué de la benzine, $C^{12}H^4(C^2H^4)$, l'introduction dans ce carbure d'une molécule d'eau phénolique donnera des corps qui pourront être considérés comme des produits disubstitués de la benzine, et qui par conséquent seront au nombre de trois, suivant la place occupée par la molécule d'eau.

Les xylènes ou diméthylbenzines, $C^{16}H^{10}$ ou $C^{12}H^2(C^2H^4)^2$ pourront également donner chacun un ou plusieurs phénols de formule $C^{16}H^{10}O^2$. Ce n'est pas tout, l'éthylbenzine $C^4H^4(C^{12}H^6)$ isomérique avec les xylènes,

peut former comme le toluène, trois phénols isomériques entre eux, et avec les divers xylénols.

Nous ne pousserons pas plus loin cet examen, en passant en revue les autres carbures homologues de la benzine, nous avons voulu seulement montrer par ces exemples, le grand nombre d'isomères que l'on rencontre dans l'étude des phénols, et en même temps que avec les phénols dont nous nous sommes occupés jusqu'à présent, c'est-à-dire ceux qui sont formés avec das carbures monobenzéniques, nous sommes en présence de l'isomérie particulière à la série aromatique, dite isomérie de position, que l'on exprime souvent, ainsi que l'a indiqué Krœmer, par les mots ortho, méta, para. C'est en employant ces désignations que nous appellerons, ortho-crésylol, méta-crésylol, para-crésylol les trois phénols dérivés du toluène.

Sans entrer dans le détail de l'exposé de la méthode employée en théorie atomique pour désigner les différents isomères de la série aromatique, disons de suite, que dans la suite de cet exposé, nous emploierons également la notation chiffrée résultant des considérations sur l'hexagone de Kékulé; les trois crésylols seront alors écrits : ortho $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} OH\,(2) \\ CH^3(1) \end{matrix} \right.$ méta $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} OH\,(3) \\ CH^3(1) \end{matrix} \right.$

$$\text{para } C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} OH\,(4) \\ CH^3(1) \end{matrix} \right.$$

La benzine et ses homologues fournissent donc une famille bien caractérisée de phénols, ne contenant qu'une seule molécule d'eau et une seule molécule de benzine, nous les réunirons sous la dénomination de phénols monoatomiques, monobenzéniques. Elle comprendra le phénol ordinaire, les crésylols, les xylénols

et isomères les éthylphénols, les eumophénols, les cymophénols que l'on considère comme dérivés des méthyl-propylbenzines, et leur isomère le prehniténol de M. Tœhl obtenu en partant du prehnitène, ou tétraméthylbenzine. Ils répondent à la formule générale $C^{2n}H^{2n-6}O^{2}$.

Nous rapprocherons de cette famille de phénols le mésitylénol, $C^{18}H^{12}O^{2}$ répondant à la même formule générale et qui s'obtient par les mêmes procédés que les phénols précédents, mais en prenant comme point de départ le mésitylène $C^{18}H^{12}$, provenant d'une condensation de l'allylène $C^{6}H^{4}$, réaction en tout comparable à la formation de la benzine avec l'acétylène.

Cette première classe des phénols monoatomiques est la mieux connue; elle a donné lieu à un grand nombre de recherches, et cependant on n'a pas encore préparé tous les corps que la considération de l'isomérie permet théoriquement de prévoir.

On connaît un phénol monoatomique l'anol $C^{18}H^{10}O^{2}$ que l'on regarde comme dérivé de la propylbenzine $C^{12}H^{4}$ $(C^{6}H^{6})$ et qui constituera une deuxième famille des phénols monobenzéniques, monoatomiques de formule $C^{2n}H^{2n-8}O^{2}$.

Par des réactions analogues à celles qui servent pour les carbures monobenzéniques, on peut préparer avec la naphtaline $C^{20}H^{8}$, le diphényle, $C^{24}H^{10}$, l'anthracène, $C^{28}H^{10}$ et son isomère le phénanthrène, des phénols monoatomiques résultant de la substitution d'une molécule d'eau à deux équivalents d'hydrogène. La substitution se fait dans une molécule acétylénique appartenant à un groupe benzénique, dans le cas contraire, le dérivé obtenu est un alcool; je citerai comme corps appar-

tenant à cette dernière catégorie, l'anthranol $C^{28}H^{10}O^{2}$, alcool anthracénique tertiaire.

Les distinctions entre les dérivés alcooliques et phénoliques de ce groupe, sont souvent délicates à établir, des recherches nouvelles sont nécessaires pour élucider ce genre de questions.

A côté de ces phénols, nous placerons des corps dont l'étude est peu avancée, qui semblent cependant appartenir au groupe des phénols, tels que les pyrocrésols, $C^{30}H^{14}O^{2}$, le santonol de de Saint-Martin, $C^{30}H^{18}O^{2}$, le méthanthrol et l'hydrocarpol obtenus par Oudemans dans la distillation du podocarpate de chaux.

Les phénols dérivés de ces derniers carbures, avec les corps que nous classons dans la même catégorie, se divisent en plusieurs familles répondant aux formules générales $C^{2n}H^{2n-12}O^{2}$, $C^{2n}H^{2n-14}O^{2}$, $C^{2n}H^{2n-16}O^{2}$ et $C^{2n}H^{2n-18}O^{2}$.

Tous les corps connus jusqu'ici, possédant la fonction phénolique simple, monoatomiques, trouvent leur place dans le cadre dont nous venons de tracer les limites.

2° PHÉNOLS DIATOMIQUES OU DIPHÉNOLS.

Revenons maintenant à la benzine,

$$(C^{4}H^{2})(C^{4}H^{2})(C^{4}H^{2})$$

et supposons qu'au lieu de substituer une seule molécule d'eau à deux équivalents d'hydrogène, nous fassions une seconde fois cette substitution, soit dans la même molécule, ou dans une autre molécule d'acétylène, nous obtiendrons un corps de formule $C^{12}H^{6}O^{4}$, qui possédera deux fois la fonction phénolique et sera par

conséquent un diphénol. Il répond à un dérivé disubstitué de la benzine, il se présentera donc sous trois formes isomériques, et en effet, on connaît les trois diphénols de la benzine, la pyrocatéchine, la résorcine et l'hydroquinon qui sont respectivement les dérivés ortho, méta et para.

Au toluène, on pourra également rattacher un certain nombre d'homologues supérieurs des diphénols de la benzine $C^{14}H^{8}O^{4}$; la théorie en prévoit plusieurs, de fait on en connaît six, les diverses orcines au nombre de trois, la lutoreine, l'homopyrocatéchine et le toluhydroquinon.

De même les xylènes, et leur isomère l'éthylbenzine, serviront de point de départ pour la formation d'une série de diphénols $C^{16}H^{10}O^{4}$; en réalité on n'en connaît jusqu'à présent qu'un dont l'étude soit assez avancée, la bétaorcine ou bétorcinol de Stenhouse.

Les carbures aromatiques supérieurs, la naphtaline, le diphényle, l'anthracène, etc.. donneront également des diphénols.

Dans le groupe des diphénols nous rencontrons une classe de composés particuliers, les hydroquinons qui se relient directement aux quinons, en ce qu'ils peuvent être obtenus ainsi que leur nom l'indique par la fixation de deux équivalents d'hydrogène H^{2} sur les quinons, et que inversement leur oxydation reproduit les quinons. Leurs propriétés générales sont du reste analogues à celles des autres phénols, aussi les placerons-nous à côté de leurs isomères sans en faire une classe à part. Faisons remarquer toutefois que si l'on considère les quinons comme une espèce particulière d'aldéhydes, les hydroquinons pourraient être considérés comme des alcools ; mais

leur fonction est phénolique, la confirmation en est donnée, en dehors des autres réactions, par la mesure de la chaleur dégagée dans la neutralisation de l'hydroquinon $C^{12}H^6O^4$ par la soude. Cette mesure en solution étendue a donné à MM. Berthelot et Werner les résultats suivants :

$C^{12}H^6O^4$ (hydroquinon dissous) + 3 NaO dissous
dégage + 15 calories 56

ce qui indique bien une double fonction phénolique.

Nous aurons ainsi une deuxième famille celle des phénols diatomiques, dans laquelle nous distinguerons d'abord le groupe des phénols à un seul noyau benzénique, dont la formule générale est $C^{2n}H^{2n-6}O^4$, et enfin ceux dans lesquels la condensation acétylénique est plus avancée, comprenant des composés répondant aux forformules $C^{2n}H^{2n-12}O^4$, $C^{2n}H^{2n-14}O^4$, $H^{2n}C^{2n-16}O^4$, $C^{2n}H^{2n-18}O^4$, $C^{2n}H^{2n-20}O^4$, et $C^{2n}H^{2n-26}O^4$.

PHÉNOLS TRIATOMIQUES OU TRIPHÉNOLS.

Les raisonnements qui nous ont conduits à dériver des carbures monobenzéniques les monophénols et les diphénols, nous montreraient d'une manière analogue la formation des triphénols par la substitution d'une troisième molécule d'eau. Les représentants de ce groupe sont peu nombreux ; il renferme le pyrogallol $C^{12}H^6O^6$, découvert par Scheele. A côté de ce corps type des triphénols, se place une classe de composés isomériques entre eux et avec le pyrogallol, les glucines, dont la phloroglucine est le corps le mieux connu.

Nous trouvons ensuite quelques homologues du pyrogallol et enfin le dioxynaphtol $C^{20}H^{8}O^{6}$ qui n'appartient pas au groupe monobenzénique.

PHÉNOLS TÉTRATOMIQUES, ET D'ATOMICITÉ SUPÉRIEURE.

On ne connaît qu'un seul composé monobenzénique que l'on peut classer parmi les phénols tétratomiques, et encore son étude n'est pas complète. C'est le trioxyxylénol $C^{16}H^{10}O^{8}$ de M. Hofmann que ses réactions permettent d'assimiler à un hydroquinon tétratomique; peut-être appartient-il aux composés à fonction mixte. Nous lui adjoindrons, imitant en cela l'exemple de M. Prunier, un corps qui n'a pas été isolé, le dioxhydroquinon $C^{12}H^{6}O^{8}$, mais dont on connaît quelques dérivés, notamment l'acide hydrochloranilique $C^{12}H^{4}Cl^{2}O^{8}$.

Les carbures polyacétyléniques, nous donnent deux isomères $C^{24}H^{10}O^{8}$, la dirésorcine de MM. Barth et Schrœder, et la saponine de M. Schrœder.

On ne connaît pas de phénol pentatomique; parmi les composés organiques, celui qui se rapprocherait le plus de cette fonction, est la quercite que M. Prunier qui en a fait l'étude, range plutôt parmi les alcools polyatomiques de la série grasse.

Dans le groupe des phénols hexatomiques, nous placerons deux isomères, $C^{24}H^{10}O^{12}$, que l'on peut considérer comme dérivés du diphényle, ce sont l'hexaoxydiphényle α de Liebermann, et l'hexaoxydiphényle β de MM. Barth et Goldschmidt.

Nous donnons ci-dessous la liste des phénols connus,

en les divisant en familles d'après leur atomicité, chaque famille en classes, les phénols mono et polybenzéniques, et chaque classe en groupes, d'après le rapport du nombre d'équivalents de carbone et d'hydrogène. Nous avons en même temps inscrit à côté des noms des phénols, quelques propriétés physiques, telles que le point de fusion, et le point d'ébullition, lorsque ces données étaient connues.

PHÉNOLS MONO-ATOMIQUES.

1er Groupe. — Formule $C^{2n}H^{2n-6}O^2$.

			Point de fusion.	Points d'ébullition.
	Phénol ordinaire	$C^{12}H^6O^2$	42°	181,5
Crésylols.	$C^{14}H^8O^2$ Trois isomères.	Ortho crésylol $C^6H^4CH^3OH$ (1 2)	31-31,5	185-186
		Méta crésylol $C^6H^4CH^3OH$ (1 3)	Liquide	201°
		Para crésylol $C^6H^4CH^3OH$ (1 4)	36°	199°
Phénols $C^{16}H^{10}O^2$	Xylénols.	Ortho… $C^6H^3(CH^3)^2OH$ (1.2 4)	61°	225°
		Ortho… $C^6H^3(CH^3)^2OH$ (1.2 3)	73	
		Méta… $C^6H^3(CH^3)^2OH$ (1.3 a / b)	75° / Liquide	216 / 206 à 208
		Para $CH^3(CH^3)^2OH$ (1.4 3)	75	212
	Ethylphénols.	Para $C^6H^4(C^2H^5)OH$ (1 4)	47-48	211
		Phlorol	Liquide	220

Phénols $C^{18}H^{12}O^2$	Cumophénols	Orthocumophénol	Liquide	218
		Para id	61	228
		Pseudo	69°	240
		Hémellithénol $C^6H^2(CH^3)^3OH$ 1.2.3.5	81°	
	Phénol mésitylénique		68-69	vers 220°
	Cymophénols $C^{20}H^{14}O^2$	Thymol $C^6H^3OHC^3H^7CH^3$ 1 2 3	44	230
		Carvacrol $C^6H^3OHCH^3C^3H^7$ 1 2 5	Liquide	232
		Carvol	Liquide	vers 230
		Prehnithénol $C^6H(CH^3)^4OH$	86,87	266°

2e **Groupe**. — Formule $C^{2n}H^{2n} - {}^{8}O^{2}$.

	Points de fusion	Points d'ébullition
Anol $C^{18}H^{10}O^{2}$	93e	250

3e **Groupe**. — Formule $C^{2n}H^{2n} - {}^{12}O^{2}$.

		Points de fusion	Points d'ébullition
Naphtols $C^{20}H^{8}O^{2}$	α $C^{10}H^{7}OH$	94°	280°
Deux isomères	β Id.	123°	vers 215°
Santonal $C^{30}H_{18}O^{2}$			
Hydrocarpol $C^{32}H^{20}O^{2}$		liquide	vers 220° dans le vide.

4e **Groupe**. — Formule $C^{2n}H^{2n} - {}^{14}O^{2}$.

Phénol du diphényle $C^{24}H^{10}O^{2}$?

5 **Groupe**. — Formule $C^{2n}H^{2n} - {}^{16}O^{2}$

Pyrocrésols	α		
$C^{30}H^{14}O^{2}$	β		
Trois isomères	γ		

6e **Groupe.** — Formule $C^{2n}H^{2n-18}O_2$.

Phénols $C^{28}H^{10}O^2$	Anthrols $C^{28}H^{10}O^2$ 2 isomères	α		
		β		
	Phénanthrols $C^{28}H^{10}O^2$ 2 isomères	α		
		β (Alcool)		
	Méthanthrol $C^{30}H^{12}O^2$			122 environ.

PHÉNOLS DIATOMIQUES

1er groupe. — Formule $C^{2n} H^{2n-6} O^4$.

			Fusion.	Ébullition.
Diphénols de la benzine.	$C^{12}H^6O^4$ Trois isomères.	Ortho pyrocatéchine $C^6 H^4 (OH)^2$ 1.2.	104	245°5
		Méta résorcine $C^6H^4 (OH)^2$ 1.3.	118	276
		Para hydroquinon $C^6H^4 (OH)^2$ 1.4.	177	Sublimable.
	Diphénols. $C^{14}H^8O^4$ Six isomères décrits.	Orcine α $C^6H^3 (CH^3) (OH)^2$ 1 3.4	107	280-287
		Lutorcine	104-105	270
		Homopyrocatéchine	Liquide.	270
		Isorcine α ?	95	260°
		Isorcine β	87	
		Toluhydroquinon		
	Diphénols. $C^{16}H^{10}O^4$	Bétaorcine $C^6H^{10}O^2$	163°	
		Hydrophlorone	139°5	
	Diphénol $C^{20}H^{14}O^4$	Thymohydroquinon		290°

2° groupe. — Formule $C^{2n} H^{2n-12} O^4$.

Diphénols. $C^{20}H^{8}O^{4}$	Oxynaphtol	
	Naphtohydroquinon	135-140

3° groupe. — Formule $C^{2n} H^{2n-14} O^4$.

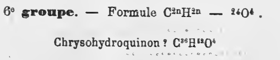
Diphénols $C^{24}H^{10}O^{4}$ 4 isomères.	α	123°
	β	190°
	γ Diparadiphénol	272°
	δ. Paraorthodiphénol	160

4° groupe. — Formule $C^{2n} H^{2n-16} O^4$.

Diphénol $C^{26}H^{10}O^{4}$	Hydrofluorénoquinon	

5° groupe. — Formule $C^{2n} H^{2n-18} O^4$.

Diphénols. $C^{28}H^{10}O^{4}$	Oxanthrol	
	Anthrahydroquinon	
	Phénanthrahydroquinon	



6e **groupe.** — Formule $C^{2n}H^{2n}$ — $^{24}O^{4}$.

Chrysohydroquinon ? $C^{36}H^{12}O^{4}$

7e **groupe.** — Formule $C^{2n}H^{2n}$ — $^{26}O^{4}$.

Dioxynaphtols $C^{40}H^{14}O^{4}$ 2 isomères.	α $C^{20}H^{14}O^{2}$..............................	Vers 300°
	β	218

PHÉNOLS TRIATOMIQUES.

1er **groupe.** — Formule $C^{2n}H^{2n} - {}^{6}O^{6}$.

Phénols $C^{12}H^{6}O^{6}$	Pyrogallol, $C^{6}H^{3}(OH)^{3}$ 1.2.4.	115°	210°
	Ploroglucine $C^{6}H^{3}(OH)^{3}$ 1.3.4.	220	
	Et les diverses glucynes		
Phénol $C^{14}H^{8}O^{6}$	Méthylpyrogallol $C^{6}H^{2}(CH^{3})(OH)^{3}$		
« $C^{6}H^{10}O^{6}$	Dioxyxylénol $C^{6}H(CH^{3})^{2}(OH)^{3}$		
« $C^{18}H^{12}O^{6}$	Propylpyrogallol $CH^{2}(C^{3}H^{7})(OH)^{3}$		

2e **groupe.** — Formule $C^{2n}H^{2n} - {}^{12}O^{6}$.

Phénols $C^{20}H^{8}O^{6}$	Dioxynaphtol		
	Hydrojuglons α		
	Hydrojuglons β		

PHÉNOLS TÉTATROMIQUES.

1[er] **groupe**. — Formule $C^{2n}H^{2n} - {}^{6}O^{8}$.

Phénol $C^{12}H^{6}O^{8}$	Dioxyhydroquinon........................	
« $C^{16}H^{10}O^{8}$	Trioxyxylénol..........................	160°

2[e] **groupe**. — Formule $C^{2n}H^{2n} - {}^{14}O^{8}$.

Phénols $C^{24}H^{10}O^{8}$	Dirésorcine	84°
	Sapanine...............................	

PHÉNOLS PENTATOMIQUES.

....
....

PHÉNOLS HEXATOMIQUES.

Phénol $C^{24}H^{9}O^{12}$	α hexaoxydiphényle	
	β id.	

PHÉNOLS A FONCTION MIXTE.

Nous ne nous sommes occupés dans ce qui précède que des corps dans lesquels on rencontre la fonction phénolique, seule, une ou plusieurs fois répétée, mais il existe des composés, soit qu'on les trouve à l'état naturel, soit qu'on les prépare dans les laboratoires, qui, à côté de la fonction phénol, possèdent soit une ou plusieurs autres fonctions, c'est-à-dire qu'ils sont à la fois ou phénols et alcools, ou phénols et éthers, ou phénols et aldéhydes, ou phénols et acides, constituant ainsi plusieurs classes de phénols correspondant à la superposition de deux et quelquefois même de plusieurs des fonctions que nous venons d'énumérer.

Dans la classification des phénols, nous n'avons pas cru devoir laisser de côté ces nombreux composés ; nous allons passer successivement en revue ces différents groupes, en donnant quelques exemples, et non la liste complète des corps connus répondant aux fonctions dont nous nous occuperons.

PHÉNOLS-ALCOOLS.

Ils ont été désignés sous le nom d'alphénols, par M. Grimaux. Leur formation théorique est facile à comprendre, en partant d'un carbure homologue supérieur de la benzine. Prenons comme exemple le toluène.

$$(C^4H^2)\ (C^4H^2)\ [C^4(C^2H^4)]$$

En introduisant en même temps une molécule d'eau H^2O^2 dans un groupe acétylène (C^4H^2) et dans le groupe formène C^2H^4, nous aurons formé le corps cherché.

L'étude de ce groupe de composés, au point de vue synthétique que j'ai esquissé, est peu avancée. Le composé naturel qui représente dans toute sa netteté la superposition de ces deux fonctions, est la saligénine $C^{14}H^8O^4$, en formule atomique C^6H^4,OH,CH^2OH, découverte par Piria, qui est un composé alcoolique diatomique, une fois alcool, une fois phénol. A côté de ce corps, on peut citer encore un alcool triatomique, le phtatol de M. Baeyer $C^{40}H^{18}O^6$, ou $C^6H \langle {CH(C^6H^4,OH)^2 \atop CH^2OH}$ à la fois mono-alcool et diphénol, et l'alcool naphténique de M. Neuhof $C^{20}H^{12}O^8$, tétratomique, mais dont la répartition des fonctions alcooliques, n'est pas encore bien connue. Nous voyons à propos de cet alcool naphténique reparaître les difficultés déjà signalées, que l'on rencontre lorsqu'on veut fixer d'une manière précise la fonction des dérivés hydroxylés des carbures aromatiques supérieurs.

PHÉNOLS ÉTHERS.

Dans ce groupe, on peut citer le gaïacol $C^{14}H^8O^4$, ou éther méthylique de la pyrocatéchine, l'eugénol $C^{20}H^{12}O^4$ qui serait l'éther d'un diphénol dérivé d'une propylbenzine, tous les deux une fois alcool, une fois éther, l'alcool coniférylique de M. Tiemann, $C^{20}H^{12}O^6$ ou

$$C^6H^3 \begin{cases} OC^3H^5(1) \\ OH(4) \\ OCH^3 \end{cases}$$

mono-phénol, di-éther, la gentisine $C^{28}H^{10}O^{10}$,

diphénol et éther complexe des acides gentisique et acétique, l'hespérétine $C^{32}H^{14}O^{12}$, triphénol di-éther, etc... Citons encore l'alcool vanillique, $C^{16}H^{10}O^{6}$, qui est à la fois alcool primaire, phénol, et éther phénolique.

PHÉNOLS ALDÉHYDES.

Ce groupe de composés a fait l'objet de nombreuses recherches, nous aurons l'occasion d'y revenir plus loin, lorsque nous nous occuperons de l'action des divers réactifs sur les phénols, et notamment du chloroforme. Disons seulement pour le moment, que l'on peut avoir des composés mono-aldéhydiques, et mono-phénoliques, tels que les aldéhydes oxybenzoïques, $C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})(O^{2}—)$, mono-aldéhydiques et di-phénoliques, tels que l'aldéhyde protocatéchique $C^{14}H^{2}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})(O^{2}—)$ etc.

La vanilline ou aldéhyde méthyl-protocatéchique, est à la fois aldéhyde, phénol et éther

$$C^{14}H^{2}(O^{2}—)(C^{2}H^{4}O^{2})(H^{2}O^{2}).$$

PHÉNOLS QUINONS OU OXYQUINONS.

Ce groupe présente un grand intérêt. Il est constitué par des corps synthétiques préparés dans les laboratoires. Les premiers oxyquinons connus, ont été obtenus par Lallemand et Carstanjen en partant soit du thymol soit du carvacrol ; les produits sont identiques dans les deux cas, ils ont pour formule oxythymoquinon $C^{20}H^{10}O^{4}(H^{2}O^{2})$, dioxythymoquinon $C^{20}H^{8}O^{4}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})$.

Ces deux dérivés du thymol, ne présentent qu'un in-

térêt scientifique ; il en est autrement des oxyquinons préparés avec les quinons naphténiques, ou anthracéniques. Ils ont pris une grande place dans l'industrie chimique. On a signalé comme se rattachant à l'anthracène vingt-deux oxyquinons dont le plus grand nombre n'est pas encore complètement étudié.

L'importance de ce groupe, nous engage à donner la liste des composés que l'on y range habituellement.

Oxythymoquinons.

Oxythymoquinon $C^{20}H^{10}O^{4}$ $(H^{2}O^{2})$.
Dioxythymoquinon $C^{20}H^{8}O^{4}$ $(H^{2}O^{2})^{2}$.

Oxynaphtoquinons.

Oxynaphtoquinon $C^{20}H^{4}O^{4}$ $(H^{2}O^{2})$.
Dioxynaphtoquinon $C^{20}H^{2}O^{4}$ $(H^{2}O^{2})^{2}$. Deux isomères α, β
Trioxynaphtoquinon $C^{20}O^{4}$ $(H^{2}O^{2})^{3}$.
Dioxychrysoquinon $C^{36}H^{10}O^{8}$.

Oxyanthraquinons.

Monooxyanthraquinons $C^{28}H^{8}O^{6}$ { Oxyanthraquinon ordinaire. Erythroxyanthraquinon.

Dioxyanthraquinons $C^{28}H^{8}O^{8}$, dix isomères : Alizarine. Quinizarine. Purpuroxanthine. Anthrarufine. Acide anthraflavique. Acide isoanthraflavique. Métabenzodioxyanthroquinon. Acide frangulique. Isoabizarine? Chrysazine.

Trioxyanthraquinons $C^{28}H^{8}O^{10}$ six isomères. Purpurine. Anthragallol. Isopurpine ou anthrapurpurine. Flavopurpurine. Oxychrysazine. Oxyanthrarufine.

Tétraoxyanthraquinons $C^{28}H^{8}O^{12}$ trois isomères. Antrachrysone. Rufiopine. Oxypurpurine?

Hexaoxyanthraquinons $C^{28}H^{8}O^{16}$. Acide rufigallique.

ACIDES-PHÉNOLS.

Les phénols acides sont nombreux. On en prépare plusieurs par la fixation d'une molécule d'acide carbonique $C^{2}O^{4}$ sur les phénols mono-atomiques; ils sont mono-phénoliques et acides mono-basiques.

La fixation de deux, trois molécules d'acide carbonique, donne les acides-phénols di tri-carboniques, mono-phénoliques, bi ou tri-basiques.

Nous aurons par un mode de formation analogue, avec les phénols diatomiques, et triatomiques, les acides phénols, mono-basiques di ou tri-phénoliques, bibasiques di ou tri-phénoliques, etc...

Ces acides phénols présentent plus d'intérêt par la fonction acide que par la fonction phénolique ; aussi les classe-t-on ordinairement parmi les acides. On rencontre dans ce groupe de composés, des faits d'isomérie nombreuse, dont nous donnerons une idée en disant que les acides oxytoluiques ont huit isomères, et les acides dioxybenzoïques sept.

CHAPITRE III.

NEUTRALISATION DES PHÉNOLS.

L'essai de classification, que nous venons d'exposer, est basé sur la fonction que possède chaque corps, en tenant compte en même temps de la formule de ce corps. MM. Berthelot et Werner ont fait, sur la chaleur dégagée dans la neutralisation des phénols par les alcalis, une série de recherches qui viennent en certains cas apporter une nouvelle confirmation à notre classification, et qui en d'autres cas semblent l'infirmer. Ce sont ces recherches que nous allons résumer.

Dans ce qui va suivre, les corps seront toujours considérés à l'état dissous dans une grande quantité d'eau dans des conditions analogues, afin de rendre les résultats comparables.

1° Monophénols.

Voici quelques-uns des résultats obtenus par M. Berthelot.

Crésylols.

Orthocrésylol.

$C^{14}H^8O^2$ (dissous, 1 équiv. = 10 lit.) + NaO dissous (1 équiv. = 2 lit.) dégage + 7 cal. 64
$C^{14}H^8O^2$ (dissous, 1 équiv. = 10 lit.) + 1/2 NaO dissous (1 équiv. = 2 lit.) dégage + 0 43

Total. . . . . + 8 cal. 07

Paracrésylol.

$C^{14}H^8O^2$ dissous (1 équiv. = 10 lit.) + NaO dissous (1 équiv. = 2 lit.) dégage + 7 cal. 79
$C^{14}H^8O^2$ dissous (1 équiv. = 10 lit.) + 1/2 NaO dissous (1 équiv. = 2 lit.) dégage + 0 40

Total. . . . . + 8 cal. 19

Le thymol dans les mêmes conditions, se comporte comme les deux crésylols. Ces résultats indiquent que au moins pour le groupe des crésylols les isomères ortho et para se conduisent de même vis-à-vis de la soude. En outre, le phénol ordinaire, $C^{12}H^6O^2$, les crésylols $C^{14}H^8O^2$, et le thymol $C^{20}H^{14}O^2$ dégagent dans leur neutralisation par la soude la même quantité de chaleur voisine de 8 calories qui semble être une des caractéristiques de la fonction phénolique.

Les deux naphtols $C^{20}H^8O^2$, α et β, se conduisent tous les deux de la même manière, mais ils n'ont pas pu être comparés aux phénols monobenzéniques, à cause de leur faible solubilité dans l'eau.

2° Diphénols.

Résumé des déterminations de MM. Berthelot et Werner.

1° Pyrocatéchine ou orthodiphénol $C^{12}H^{6}O^{4}$.

Pyrocatéchine dissoute 1 équival. = 6 lit.

NaO » » 2 lit.

La moyenne de plusieurs déterminations, faites en ajoutant à un équivalent de pyrocatéchine trois équivalents de soude donne + 8 cal. 267 nombre très voisin de + 7 cal. 9 que donne le phénol ordinaire.

2° Résorcine ou méta-diphénol.

$C^{12}H^{6}O^{4}$ (1 équival. = 3 lit.) + 3 1/2 NaO (1 équival. = 1 lit) dégage + 16 cal. 397.

3° Hydroquinon dans les mêmes conditions de dilution que la pyrocatéchine avec 4 équivalents de soude dégage + 15 cal. 561.

4° Orcine $C^{14}H^{8}O^{4}$, à l'état dissous avec 3 1/2 équivalents de soude dégage + 16 cal. 130.

Les diphénols dégagent donc dans leur neutralisation par la soude deux fois plus de chaleur que les monophénols ; exception est faite seulement pour la pyrocatéchine dérivé orthodisubstitué de la benzine, qui n'agit en présence de la soude que comme un monophénol, mono-alcool. Si donc on établissait une classification avec cette seule donnée thermique, la pyrocatéchine devrait être placée dans les monophénols. L'anomalie que présente la pyrocatéchine est une propriété appartenant à certains dérivés phénoliques orthodisubstitués de la benzine, nous la retrouverons dans l'acide salicy-

lique. Il semble que deux substitutions faites dans le voisinage l'une de l'autre, fassent perdre au composé nouveau l'une des fonctions phénoliques, à l'égard de la soude en solution étendue.

3° Triphénols.

Expériences de MM. Berthelot et Werner.

Triphénol dissous, 1 équival. = 12 lit.

NaO » » 2 lit.

1° Pyrogallol $C^{12}H^6O^6$ ou $C^6H^3(OH)^3_{1.2.4.}$

1er équivalent de soude dégage				+ 6 cal.	397
2e	»	»	»	+ 6	386
3e	»	»	»	+ 1	021
4e	»	»	»	+ 0	000
Total.				+ 13 cal.	804

Ce corps fonctionne donc comme un diphénol mono-alcool.

2° Phloroglucine. $C^{12}H^6O^6$.

1er équivalent de soude dégage				+ 8 cal.	347
2e	»	»	»	+ 8	386
3e	»	»	»	+ 1	536
4e	»	»	»	+ 0	000
Total.				+ 18 cal.	269

Ce corps fonctionne encore comme un diphénol alcool, mais les quantités de chaleur dégagées sont plus élevées qu'avec le pyrogallol. Il semble s'acheminer vers la fonction triphénolique.

Remarquons que le pyrogallol est considéré comme un ortho para dérivé (1.2.4), quant à la phloroglucine, on ne sait pas encore exactement la place des hydroxyles;

en tout cas en se laissant guider par les analogies, on doit réserver la notation (1.3.5) pour le phénol encore inconnu qui dans sa neutralisation se comporterait comme un triphénol.

PHÉNOLS A FONCTION MIXTE

Recherches de M. Berthelot.

1° Phénol-alcool, saligénine $C^{14}H^8O^4$.

$C^{14}H^8O^4$ dissous (1 équival. = 40 lit.) + NaO dissous (1 équival. = 4 lit.).

1er équivalent de soude			dégage	+ 6 cal. 22
2^e^	NaO	»	»	+ 0 00

Ce corps agit donc comme un monophénol, la fonction alcoolique ne produisant pas d'effet avec ces dilutions.

2° Phénol-éther. Eugénol $C^{20}H^{12}O^4$.

$C^{20}H^{12}O^4$ liquide	+ NaO (1 équiv. = 2 lit)	dégage		+ 5 cal. 77
»	+ 2^e^ NaO	»	»	+ 0 86
»	+ 3^e^ NaO	»	»	+ 0 00
		Total.		+ 6 cal. 33

L'eugénol agit donc comme un phénol mono-atomique.

3° Phénols-aldéhydes. Nous verrions également que les aldéhydes oxybenzoïques, ortho et méta en solutions étendues, se conduisent tous les deux comme des monophénols, la fonction aldéhyde n'exerce pas d'action sur les alcalis, au moins instantanément et dans ces conditions dilution.

4° Phénols-acides.

L'étude des acides oxybenzoïques $C^{14}H^6O^6$ est surtout intéressante.

A. Acide salicylique ou orthooxybenzoïque.

Acide dissous + NaO dissous (vers 11°).

1er équivalent NaO dégage			+ 12 cal. 80
2^e^	»	»	+ 0 68
		Total.	+ 13 cal. 48

Ce corps agit donc comme un acide mono-basique la chaleur dégagée est très voisine de celle que donne l'acide acétique.

B. Acide méta-oxybenzoïque.

Acide dissous et NaO dissoute (vers 14°).

1er équivalent de soude dégage				+ 12 cal. 99
2^e^	»	»	»	+ 8 36
3^e^	»	»	»	+ 0 70
			Total.	+ 22 cal. 05

L'acide méta-oxybenzoïque, se comporte à la fois comme un acide monobasique et un monophénol.

C. Acide para-oxybenzoïque.

Acide dissous et NaO dissoute (vers 13°).

1er équivalent de soude dégage				+ 12 cal. 731
2^e^	»	»	»	+ 8 767
3^e^	»	»	»	+ 0 696
			Total.	+ 22 cal. 194

On voit donc que les deux acides méta et para oxybenzoïques sont acides monobasiques et monophénols en même temps; l'acide salicylique n'agit plus comme phénol, nous rentrons dans l'anomalie que présentent les ortho-dérivés, et signalée à propos des diphénols.

Dans cet ordre d'idées, l'action des alcalis sur l'alizarine est intéressante. Ce corps est considéré, en général, comme un diphénol dérivé de l'oxanthracène. La neutralisation par la soude ne manifeste qu'une des fonctions phénoliques. Ce corps viendrait donc se placer à côté de la série orthobenzénique dont l'une des aptitudes phénoliques à s'unir aux bases disparaît dans les solutions étendues.

Les quelques exemples que nous venons de citer, montrent l'importance que présentent les recherches thermochimiques dans l'étude des phénols. Elles peuvent être utiles pour arriver à la diagnose des diverses isoméries de position que l'on rencontre à chaque pas dans la série aromatique, et en particulier pour le cas qui nous occupe, dans le groupe des phénols.

CHAPITRE IV

ÉTAT NATUREL, MODES DE FORMATION, SYNTHÈSES, PRÉPARATION DES PHÉNOLS.

On ne rencontre à l'état naturel que peu de phénols. Le phénol ordinaire existe libre dans le castoréum, dans l'urine ; le thymol, le carvol et le carvacrol existent dans différentes essences. Ce sont à peu près tous les phénols proprement dits que l'on a signalés à l'état libre.

Quelques dérivés des phénols font partie constituante de certaines essences, tels que le salicylal ou aldéhyde orthoxybenzoïque découvert en 1835 par Pagenstecher dans l'essence de reine des prés, l'eugénol que l'on trouve dans l'essence de girofles. Quelques végétaux contiennent des glucosides, comme la salicine qui se dédouble dans des conditions déterminées, en glucose et en un alcool phénol la saligénine.

Les phénols se forment, soit par analyse, soit par synthèse ; les deux méthodes sont employées concurremment pour leur préparation.

1° PHÉNOLS MONOATOMIQUES.

Les modes de synthèse connus sont nombreux, et s'il s'agit des monophénols nous trouvons une série de

procédés ayant pour point de départ les carbures monobenzéniques, et applicables pour la plupart, non seulement à ces carbures, mais même aux carbures polyacétyléniques tels que la naphtaline et l'anthracène ; en tout cas, ils ont tous été utilisés pour obtenir le plus connu des phénols, le phénol ordinaire avec la benzine.

Signalons d'abord quelques modes de formation intéressants dus à des décompositions produites par la chaleur.

M. Berthelot a obtenu du phénol $C^{12}H^6O^2$.

1° En faisant passer dans un tube chauffé au rouge, des vapeurs d'alcool éthylique $C^4H^6O^2$.

2° En opérant dans les mêmes conditions avec l'acide acétique $C^4H^4O^4$.

3° En faisant passer sur un alcali chauffé à haute température, un mélange de vapeur de benzine et de vapeur d'eau.

Ajoutons à ces modes de formation, l'action de la chaleur sur les matières organiques, telles que la houille, le bois, qui, par distillation sèche, donnent des goudrons desquels on retire plusieurs phénols, notamment l'acide phénique, les crésylols, certains xylénols. M. Nœlting a même signalé dans ces goudrons la présence de naphtol et de phénols appartenant à la série de l'anthracène et du phénanthrène.

Dans un autre ordre de réactions, signalons la formation de carvacrol $C^{20}H^{14}O^2$ à l'aide du camphre $C^{20}H^{16}O^2$, lorsqu'on enlève à ce dernier deux équivalents d'hydrogène H^2. Cette réaction se produit, en faisant bouillir longtemps le camphre avec de l'iode, ou bien en traitant le camphre monobromé $C^{20}H^{15}BrO^2$ par le chlorure de zinc.

La synthèse des phénols monobenzéniques, répond à une fixation d'oxygène sur les carbures correspondants. Cette fixation peut être faite de plusieurs manières différentes, citons d'abord en premier lieu les réactions suivantes dans lesquelles l'oxygène paraît simplement se fixer sur le carbure directement, mais dans lesquelles les phénomènes doivent être complexes :

1° La synthèse de M. Hanriot qui, en traitant la benzine $C^{12}H^6$ par l'eau oxygénée, a obtenu le phénol $C^{12}H^6O^2$ et un diphénol $C^{12}H^6O^4$, la pyrocatéchine. Le toluène $C^{14}H^8$ a donné également des composés phénoliques.

2° MM. Friedel et Crafts, en faisant passer soit de l'oxygène, soit de l'air, dans de la benzine $C^{12}H^6$ en présence du chlorure d'aluminium, ont obtenu du phénol $C^{12}H^6O^2$. Le toluène dans les mêmes conditions a donné du crésylol.

3° Hoppe-Seyler a signalé la formation du phénol $C^{12}H^6O^2$, dans des conditions singulières ; par l'agitation à l'air de la benzine en présence de l'eau et de lames de palladium chargées d'hydrogène.

Les phénols se forment indirectement par les réactions suivantes :

1° Au point de vue historique, nous trouvons en première ligne, un ensemble de réactions qui ont été indiquées en 1849 par Hunt et généralisées plus tard par Griess.

Un carbure benzénique traité par l'acide azotique se transforme en produit nitré

$$C^{12}H^6 + AzO^6H = H^2O^2 + C^{12}H^5(AzO^4).$$

Ce composé sous l'influence de l'hydrogène est réduit, et passe à l'état de dérivé amidé basique

$$C^{12}H^5(AzO^4) + H^6 = 2H^2O^2 + C^{12}H^5(AzH^2).$$

Le nitrate de cette base réagissant sur l'acide azoteux AzO^4H, donne un dérivé diazoïque

$$C^{12}H^7Az + AzO^4H = C^{12}H^4Az^2 + 2H^2O^2$$

Le nitrate de dérivé diazoïque, diazobenzol dans ce cas, soumis à l'influence de l'eau bouillante se décompose en phénol, azote et acide azotique

$$C^{12}H^7Az^2AzHO^6 + H^2O^2 = C^{12}H^6O^2 + Az^2 + AzHO^6.$$

Ce procédé est général ; il a été appliqué notamment par Griess à la synthèse des divers crésylols et à celle de l'α naphtol ; la méthode s'applique donc aux carbures polyacétyléniques.

2° Church, en faisant agir un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique sur la benzine, a obtenu un chlorure de benzine $C^{12}H^6Cl^2$ qui, traité par la potasse alcoolique, se transforme en phénol

$$C^{12}H^6Cl^2 + 2KHO^2 = C^{12}H^6O^2 + 2KCl + H^2O^2.$$

Cette réaction avait été expliquée primitivement par Church d'une manière différente, il admettait la formation de benzine monochlorée $C^{12}H^5Cl$ qui, sous l'action de la potasse, aurait donné du phénol. M. Jungfleich a montré que la benzine monochlorée ne donne pas de phénol dans ces conditions ; le corps avec lequel Church a opéré, était bien du chlorure de benzine $C^{12}H^6Cl^2$.

3° Le procédé le plus général et qui a été appliqué à la production d'un grand nombre de phénols, est celui qui a été indiqué presque simultanément par MM. Wurtz, Kékulé et Dusart. Le carbure est mis en présence d'acide sulfurique concentré, il se forme un dérivé sulfoconjugué dont le sel de potasse par fusion avec la potasse

à 250° ou 300°, donne le phénol correspondant au carbure, du sulfite et du sulfate de potasse et un dégagement d'hydrogène

$$2(C^{12}H^5KS^2O^6) + 4KHO^2 = 2C^{12}H^5KO^2 + S^2K^2O^8 + S^2K^2O^6 + H^2 + H^2O^2.$$

La seule précaution à prendre, c'est de partir des sulfoconjugués homologues de l'acide benzinosulfurique $C^{12}H^6S^2O^6$. Ce procédé a servi à ses auteurs pour obtenir le phénol ordinaire $C^{12}H^6O^2$, les crésylols $C^{14}H^8O^2$, divers xylénols $C^{16}H^{10}O^2$, l'éthylphénol ; à Spica pour divers cumophénols ; à Schœffer pour le naphtol β, à Lincke pour les anthrols, et enfin pour les phénanthrols ; en un mot, il est absolument général.

4° Un mode de formation du phénol ordinaire $C^{12}H^6O^2$ qui peut être rapproché de la synthèse précédente, et indiqué par M. Berthelot, consiste à fondre avec la potasse l'acide acétyléno-sulfurique ; il se produit dans cette réaction un double phénomène, celui de la condensation de l'acétylène, en même temps que la fixation d'oxygène.

5° Kékulé a indiqué une méthode détournée qui a servi à reproduire le phénol ordinaire. La benzine monobromée traitée par le sodium dans un courant d'acide carbonique, fixe cet acide en donnant du benzoate de soude

$$C^{12}H^5Br + Na^2 + C^2O^4 = C^{14}H^5NaO^4 + NaBr.$$

L'acide benzoïque avec le chlore donne des produits substitués isomères de formule $C^{14}H^5ClO^4$. Ces derniers sous l'influence de la potasse se transforment en acides oxybenzoïques :

$$C^{14}H^5ClO^4 + KHO^2 = C^{14}H^6O^6 + KCl.$$

Enfin les acides oxybenzoïques chauffés en présence des alcalis, se décomposent en phénol et acide carbonique

$$C^{14}H^6O^6 = C^{12}H^6O^2 + C^2O^4.$$

Cette décomposition des acides carbo-phénoliques en phénols et acide carbonique, est générale dans la série des phénols.

6° Citons en dernier lieu la synthèse du naphtol α faite par MM. Fittig et Erdmann dans la distillation sèche de l'acide phényl-isocrotonique.

C'est là une méthode analytique, de laquelle nous rapprocherons la formation de phénols, par le dédoublement, sous l'influence des déshydratants, l'anhydride phosphorique par exemple, des phénols contenant un plus grand nombre d'atomes de carbone ; ainsi les deux isomères, $C^{20}H^{14}O^2$, carvacrol et thymol, donnent respectivement l'ortho et le méta crésylol.

2° PHÉNOLS DIATOMIQUES.

Plusieurs composés de ce groupe, se forment par la destruction de certains principes contenus dans les plantes ; la pyrocatéchine en distillant rapidement le cachou, l'hydroquinon dans la distillation de l'acide quinique de la quercite (M. Prunier), ou bien encore le dédoublement qui engendre le phénol se fait à chaud en milieu alcalin, tel est le cas de la résorcine et de son homologue l'orcine.

Citons la formation intéressante de la pyrocatéchine signalée par Hoppe-Seyler, en chauffant en tubes scellés du papier Berzélius à 210° en présence de l'eau.

Ces divers composés ont été reproduits par des méthodes synthétiques régulières. Si l'on compare un monophénol au diphénol correspondant, on voit que le dernier diffère du premier par deux équivalents d'oxygène O^2 en plus; l'oxydation du monophénol engendrera le diphénol correspondant. C'est là le principe de la plupart des méthodes synthétiques appliquées aux phénols diatomiques. Dans la pratique, le point de départ est ou un monophénol ou un carbure. Entrons dans le détail de ces méthodes.

1° D'après M. Hanriot, l'oxydation de la benzine par l'eau oxygénée, donne de la pyrocatéchine $C^{12}H^6O^4$.

2° Martinon signale la formation d'hydroquinon $C^{12}H^6O^4$ en traitant le phénol $C^{12}H^6O^2$ par l'eau oxygénée en présence des sels de fer.

3° Borodine a également constaté la formation de diphénol $C^{12}H^6O^4$ dans l'action de l'acide permanganique sur le phénol $C^{12}H^6O^2$.

4° D'après MM. L. Barth et J. Schrœder, la fusion du phénol $C^{12}H^6O^2$ avec la soude donne les diphénols $C^{12}H^6O^4$, pyrocatéchine et résorcine, et la phloroglucine. Ces auteurs ajoutent que la fusion avec la potasse ne donnerait aucun des diphénols, les produits étant détruits dans la réaction.

5° La réaction devient régulière, si au lieu de faire la fusion potassique avec les phénols, on la fait avec les sels de potasse des sulfo-conjugués dérivés des phénols; suivant que l'on prendra comme point de départ l'acide phénol-sulfoné appartenant à la série ortho, méta ou para on obtiendra l'ortho, le méta ou le para diphénol. Cette formation répond à la formation du phénol à l'aide de l'acide benzino-sulfurique. On peut également arriver

au même résultat en soumettant à la fusion avec la potasse les acides benzino-disulfuriques $C^{12}H^{6}\,2(S^{2}O^{6})$.

6° Le dérivé sulfoné peut être remplacé par un dérivé mono-substitué des phénols ; cette synthèse a été indiquée par Kœrner.

$$C^{12}H^{5}ClO^{2} + 2KHO^{2} = KCl + C^{12}H^{5}KO^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Comme dans la réaction précédente, le genre d'isomérie du composé producteur persiste dans le nouveau composé, si la température n'a pas été poussée trop haut.

7° Au lieu du phénol mono-substitué, on peut employer le dérivé sulfo-conjugué d'un carbure mono-substitué : cette méthode a été indiquée par MM. Oppenheim et Vogt qui avec l'acide benzino-sulfurique monochloré ont obtenu la résorcine $C^{12}H^{6}O^{4}$.

Avec le toluène, et par la même méthode, MM. G. Vogt et Henninger ont obtenu l'orcine $C^{14}H^{8}O^{4}$, et M. Gundeback un diphénol xylénique avec l'isochloro-xylène sulfate de potasse.

8° La réaction de Griess est applicable aux amidomonophénols; la méthode est analogue à celle qui conduit aux phénols monoatomiques. La décomposition par l'eau acidulée, du sulfate de diazophénol donne l'hydroquinon.

9° Lautemann a indiqué un procédé de synthèse de la pyrocatéchine, il consiste dans la décomposition par l'oxyde d'argent de l'acide orthoiodo-salicylique.

$$C^{14}H^{5}IO^{6} + AgOHO = AgI + C^{2}O^{4} + C^{12}H^{6}O^{4}.$$

Mentionnons la formation d'α dinaphtol $C^{40}H^{14}O^{4}$ observée par Dianin en ajoutant du perchlorure de fer dans une solution de naphtol α.

11° En dernier lieu nous signalerons deux méthodes synthétiques particulières au groupe des hydroquinons.

a. Ils se forment par l'action des agents réducteurs sur les quinons :

$$C^{12}H^4O^4 + H^2 = C^{12}H^6O^4.$$

b. L'oxydation ménagée de l'aniline avec l'acide chromique, a donné à M. Nietzki de l'hydroquinon, de même cet expérimentateur a obtenu le toluhydroquinon à l'aide de l'orthotoluidine.

3° PHÉNOLS POLYATOMIQUES.

Les phénols d'atomicité supérieure à deux sont peu nombreux, et beaucoup moins étudiés que les précédents; aussi les méthodes synthétiques qui leur sont applicables sont peu connues.

Le plus important d'entre eux, est le pyrogallol qui se prépare par la distillation pyrogénée de l'acide gallique.

Voici cependant quelques modes d'obtention de ces composés :

1° Nous avons vu que dans l'action de l'eau oxygénée sur la benzine (réaction indiquée par M. Henriot), il se forme un peu de pyrogallol.

2° MM. L. Barth et J. Schrœder ont signalé la formation d'un peu de phloroglucine et d'hexaoxy-diphényle, en fondant l'acide gallique avec la soude. D'après ces expérimentateurs l'orcine dans les mêmes conditions donnerait de la phloroglucine. K. Benedikt et P. Julius, ont également transformé la résorcine $C^{12}H^6O^4$ en dirésorcine $C^{24}H^{10}O^8$ par fusion avec la potasse.

3° Lautemann a indiqué une synthèse du pyrogallol ; elle consiste dans le traitement de l'acide salicylique di-iodé par l'oxyde d'argent humide ; il se sépare de l'acide carbonique et on obtient du pyrogallol.

$$C^{14}H^{4}I^{2}O^{6} + 2(AgO\,HO) = C^{12}H^{6}O^{6} + C^{2}O^{4} + 2AgI.$$

Si cette réaction s'accomplit sans dégagement d'acide carbonique, on obtient l'acide gallique $C^{14}H^{6}O^{10}$.

4° M. Baehr-Predari, a également obtenu le pyrogallol en fondant avec la potasse des acides sulfo-conjugués du phénol monochloré. De ce mode de formation, on peut rapprocher l'obtention de phénol triatomique, par la fusion potassique de dérivés trisulfonés de la benzine.

5° Enfin Baeyer a obtenu de la phloroglucine, en faisant agir le sodium sur l'éther malonique, le produit formé d'abord est de la phloroglucine tricarbonate d'éthyle.

PHÉNOLS A FONCTION MIXTE.

Au point de vue synthétique, dans le groupe des phénols à fonction mixte, les phénols alcools ne présentent pas une grande importance. Les phénols-éthers, les phénols-acides et les phénols aldéhydes nous occuperont plus loin.

Nous signalerons ici seulement les méthodes synthétiques appliquées dans l'industrie pour la production de l'alizarine, qui appartient au groupe des phénols-quinons. Elles ont été indiquées par Grœbe et Liebermann.

1° On traite par la potasse en fusion l'anthroquinon bibromé.

$$C^{28}H^{6}Br^{2}O^{4} + 2KHO^{2} = C^{28}H^{8}O^{8} + 2KBr.$$

2° On transforme l'anthroquinon en anthroquinon monosulfurique $C^{28}H^{8}O^{4}S^{2}O^{6}$, qui, fondu avec un alcali, se transforme en oxyanthraquinon ; ce dernier, si on continue l'action de l'alcali, donne des dioxyanthraquinons, parmi lesquels l'alizarine.

$$C^{28}H^{8}O^{4}S^{2}O^{6} + 4NaHO^{2} = C^{28}H^{6}Na^{2}O^{8} + (S^{2}O^{4}\,2NaO) + 2H^{2}O^{2} + H^{2}.$$

Cette dernière méthode légèrement modifiée sert à produire la plus grande partie de l'alizarine employée en teinture. La modification de M. Kock consiste à faciliter l'oxydation, en introduisant du chlorate de potasse dans la masse fondue.

L'alizarine obtenue dans cette réaction est mélangée à des isomères, et également à une petite proportion de trioxyanthraquinons.

PRÉPARATION DES PHÉNOLS.

Pour la plupart des phénols, ceux qui sont rares et qui jusqu'à présent ont été obtenus en petite quantité, les modes de synthèses sont les procédés que l'on emploie pour les préparer ; tel est le cas des divers xylénols, des cumophénols, etc. ; les naphtols également sont préparés par synthèse.

D'autres, le thymol et le carvacrol, se retirent des essences de thym et de carmin, en se basant sur la propriété qu'ils possèdent de former avec les alcalis, potasse ou soude, des combinaisons solubles dans l'eau ce qui permet de les séparer des corps qui les accompagnent. La combinaison saline est décomposée par un acide, et

le phénol qui se sépare est ensuite purifié, par distillation après dessiccation.

Dans la majorité des cas, on a recours pour la préparation des phénols, surtout pour ceux dont l'histoire chimique est avancée, précisément à cause de leur abondance relative, à des modes de formation par analyse, aux réactions pyrogénées. La distillation sèche du bois, de la houille, produit le phénol ordinaire, $C^{12}H^{6}O^{2}$, les crésylols $C^{14}H^{8}O^{2}$ et autres phénols, mais en moins grande quantité ; celle du cachou, la pyrocatéchine, celle de l'acide gallique, le pyrogallol.

La fusion du galbanum avec la potasse, qui donne la résorcine, peut-être assimilée à une réaction pyrogénée dans des conditions particulières.

Pour séparer ces différents composés des corps qui les accompagnent, on les combine avec un alcali comme il été dit à propos du thymol, à moins que le phénol ne soit le composé unique de la réaction, ce qui est le cas du pyrogallol.

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS DES PHÉNOLS

1° Propriétés physiques.

En ce qui concerne les propriétés physiques des phénols, nous serons brefs. Les constantes physiques inscrites en face de chacun d'eux, dans la liste que nous en avons donnée, ne permettent guère les généralisations.

Nous trouvons des points de fusion variables ; dans un même groupe d'isomères, les uns sont solides, les autres sont liquides à la température ordinaire, et cela sans que l'on puisse apercevoir dans l'état actuel de la question une loi générale quelconque. Il semblerait que les points de fusion pour ceux d'entre les monophénols qui sont solides, s'élèvent en même temps que la molécule contient plus de carbone. Exception doit être faite toutefois, pour le type du groupe, le phénol ordinaire $C^{12}H^6O^2$ qui fond à 42°, température plus élevée que le point de fusion des crésylols.

Les températures d'ébullition s'élèvent d'une manière évidente avec la condensation du carbone, mais si l'on envisage un groupe d'isomères, rien de régulier n'apparaît; les xylénols à ce point de vue montrent une complication extrême.

Les diphénols, en bornant les constatations aux

dioxybenzols, indiquent que les points de fusion vont en augmentant de l'ortho au para dérivé ; le méta occupe une place intermédiaire. Les points d'ébullition, en restreignant le champ des observations à l'ortho et au para dérivé, présentent une marche analogue.

En réalité toute déduction générale relative à ces constantes physiques est sujette presque aussitôt à restriction, aussi ne prolongerons-nous pas plus longtemps cet examen.

La solubilité dans les différents véhicules montre des différences. Les monophénols sont peu solubles dans l'eau, les diphénols et les triphénols sont au contraire assez solubles dans ce véhicule. L'alcool, le chloroforme, l'éther, les hydrocarbures aromatiques, dissolvent la plupart des phénols à quelque ordre d'atomicité qu'ils appartiennent.

L'odeur des phénols est variable, les phénols polyatomiques sont en général inodores.

Pour la plupart ils possèdent des propriétés antiputrides développées surtout dans les phénols monoatomiques, et leurs dérivés (acide picrique, acide salicylique).

Quelques-uns d'entre eux sont considérés comme toxiques ; les recherches faites dans ce sens sont encore en petit nombre.

MM. Berthelot et Vieille ont mesuré les chaleurs de combustion du phénol ordinaire, et en ont déduit les chaleurs de formation dans différentes conditions. Voici le résumé de leurs expériences.

Phénol $C^{12}H^6O^2 = 94$ gr.

Chaleur de combustion,	à volume constant	+ 736 cal. 5.
« «	à pression constante	+ 737 cal. 1.
(liquide)		+ 739 cal. 4.

Chaleur de formation dans les conditions suivantes :
C^{12} (diamant) + H^6 + O^2 = $C^{12}H^6O^2$ crist. dégage + 33 cal. 9.
$C^{12}H^6$ (solide) + O^2 = $C^{12}H^6O^2$ solide dégage + 36 cal. 6.
$C^{12}H^6$ (gazeux) + O^2 = $C^{12}H^6O^2$ liquide « + 43 cal. 6.

Ce dernier nombre est voisin de celui qui représente la chaleur de formation de l'alcool méthylique dans les mêmes conditions ;
C^2H^4 (gazeux) + O^2 = $C^2H^4O^2$ liquide dégage + 43 cal. 5.

2° Propriétés chimiques.

Action des agents.

1° Lumière. — La lumière semble sans action sur les phénols. On lui attribuait autrefois la coloration violette que prend souvent le phénol ordinaire exposé à la lumière ; des recherches nouvelles, ont montré que cette altération était due à des impuretés.

2° Chaleur. — Les synthèses que nous avons indiquées pour les phénols, ainsi que leur préparation par des réactions pyrogénées, montrent que ces corps sont relativement stables sous l'influence de la chaleur. Elle produit cependant des phénomènes désignés sous le nom de transpositions moléculaires qui sont surtout sensibles avec les dérivés des phénols. Citons quelques exemples pour fixer les idées.

Lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique concentré sur le phénol, il se forme des dérivés sulfo-conjugués appartenant aux trois séries ortho, méta et para, mais d'après Kékulé, suivant les conditions, l'un de ces composés domine, à basse température, l'acide orthosulfo-

phénolique est presque seul; à 100°, au contraire, on n'obtient guère que le dérivé para.

Le salicylate de potasse, chauffé vers 250°, se transforme progressivement en paraoxybenzoate de potasse. C'est donc d'une manière générale le passage de la série ortho à la série para que l'on observe. Kœrner a signalé un fait contradictoire, relatif aux nitrophénols, le composé para, au contraire, sous l'influence d'une élévation de température se transformerait en dérivé ortho.

La formation para, au moins pour les acides oxybenzoïques correspond au travail maximum. MM. Berthelot et Werner ont mesuré par différentes méthodes la chaleur produite par la transformation de l'acide orthoxybenzoïque ou salicylique en acide paraoxybenzoïque et l'ont trouvé égale à 1 cal. 19.

$C^{14}H^6O^6$ (ortho solide) $=$ $C^{14}H^6O^6$ (para solide) dégage $+$ 1 cal. 19.

A côté de ces phénomènes, on peut signaler les décompositions observées sous l'influence de la chaleur. L'acide pyrogallique brusquement chauffé à 250° donne de l'eau et un polymère noir $(C^{12}H^4O^4)^n$ désigné quelquefois sous le nom d'acide métagallique.

Kramers en décomposant au rouge, le phénol ordinaire $C^{12}H^6O^2$, a obtenu de la benzine, du toluène, du xylène, de la naphtaline, de l'anthracène et du phénanthrène.

3° Electrolyse. — Les recherches de ce genre sont encore peu nombreuses. Je citerai les résultats obtenus par Bartoli et Papasogli dans l'électrolyse d'une solution de phénol $C^{12}H^6O^2$, dans l'eau en présence de la soude; ils ont vu se former un acide dioxybenzoïque $C^{14}H^6O^8$, et d'autres produits dont ils n'ont pas déterminé la formule.

Action des réactifs.

Hydrogène. — L'hydrogène agissant seul paraît sans action sur les phénols ; il attaque toutefois certains produits de substitution des carbures, tels que les nitrodérivés pour les réduire et les transformer en ammoniaques composées dérivées des phénols.

La préparation de l'aniline en est un exemple.

$$C^{12}H^5(AzO^4) + 4\ H^2 = C^{12}H^7Az + 3\ H^2O^2.$$

L'acide iodhydrique à température élevée à 280° et employé en quantité suffisante donne avec certains phénols, d'abord le carbure correspondant, puis les produits d'hydrogénation du carbure, ainsi le phénol ordinaire a donné à M. Berthelot de la benzine $C^{12}H^6$ de l'hydrure d'hexylène $C^{12}H^{14}$ et de l'hydrure de propylène C^6H^8.

Le pyrogallol donne de même de la benzine.

En faisant agir à une température plus basse, à 140°, un acide de densité 1,5 sur la phloroglucine, Hlasiwetz a obtenu un anhydride par condensation de la molécule et élimination d'eau.

$$2C^{12}H^6O^6 = C^{24}H^{10}O^{10} + H^2O^2$$

Ce genre de réactions est du reste peu étudié.

Oxygène. — Suivant la manière dont on l'emploie, l'oxygène donne des résultats différents avec les phénols.

L'oxygène de l'air est absorbé par les phénols polyvalents, lorsqu'ils sont en solution aqueuse, et surtout en présence des alcalis.

L'humidité de l'air est suffisante pour que le phénomène soit manifeste avec le pyrogallol sec. D'après Schœnbein, l'ozone attaque le pyrogallol sec. On obtient ainsi des produits bruns et mal définis.

L'absorption se fait si facilement avec le pyrogallol que ce corps a été proposé et est employé encore, pour l'analyse des mélanges gazeux, malgré l'inconvénient signalé par Cloez et Boussingault, à savoir le dégagement d'une petite quantité d'oxyde de carbone.

Nous avons vu plus haut la formation de di et de triphénols dans l'oxydation du phénol $C^{12}H^{6}O^{2}$ par l'eau oxygénée (Hanriot).

La fusion avec la potasse de ce même phénol répond à une oxydation pour donner également des diphénols. Cette méthode appliquée à quelques phénols, est une méthode d'oxydation régulière, ainsi à 300° les crésylols fondus avec la potasse donnent les acides oxybenzoïques, par oxydation de la chaîne latérale le paraphénol de l'orthoxylène donne dans les mêmes conditions un acide oxyphtalique.

Les alcalis peuvent pousser plus loin l'oxydation de certains phénols en solution aqueuse. Ainsi si l'on chauffe à l'ébullition du pyrogallol dans une solution concentrée de potasse, il se forme du carbonate, de l'acétate et de l'oxalate de potasse.

L'acide azotique donne d'abord des produits de substitution, mais si l'on continue son action en employant de l'acide concentré, les divers phénols donnent par destruction de la molécule de l'acide oxalique $C^{4}H^{2}O^{8}$.

Le permanganate de potasse en solution concentrée et employée en excès donne lieu à un dégagement d'acide carbonique, en même temps qu'il se forme de l'a-

cide oxalique. En solution étendue, et employé avec précaution, il peut donner naissance à des produits de condensation. Dans ces conditions, la solution aqueuse de phénol ordinaire laisse déposer un produit résineux de composition chimique analogue à celle du phénol; le pyrogallol donne pareillement un produit de condensation oxydé la purpurogalline $C^{40}H^{16}O^{18}$ de couleur rouge grenat avec dégagement d'acide carbonique.

Le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique oxydent régulièrement le thymol et donnent le thymoquinon $C^{20}H^{12}O^{4}$, tandis que l'acide chromique agissant sur le phénol ordinaire donne un produit de condensation oxydé le phénoquinon $C^{36}H^{14}O^{8}$.

Les colorations que donne le perchlorure de fer avec la plupart des phénols sont dues probablement à des phénomènes d'oxydation accompagnés peut-être aussi de condensations moléculaires. Si l'on considère le groupe des diphénols, le perchlorure de fer ne donne de coloration qu'avec l'ortho et le méta diphénols, $C^{12}H^{6}O^{4}$; avec le para ou hydroquinon, on obtient le quinon.

M. Martinon a fait agir l'eau oxygénée sur les phénols en présence des sels de fer; il a obtenu ainsi des précipités colorés complexes, contenant du fer se dissolvant facilement dans les alcalis qui n'en séparent pas le fer. Tels sont les faits observés avec la résorcine, mais les produits obtenus ne sont pas étudiés. Toutefois le phénol ordinaire dans ces conditions donne comme produit principal de la pyrocatéchine $C^{12}H^{6}O^{4}$, accompagnée d'un peu d'hydroquinon et de quinon.

Si l'on fait agir sur le phénol ordinaire, un mélange à la fois oxydant et chlorurant, on obtient le quinon perchloré $C^{12}Cl^{4}O^{4}$.

Rappelons que les hydroquinons, soumis à une oxydation ménagée donnent par perte d'hydrogène des quinons.

$$C^{12}H^{6}O^{4} + O^{2} = C^{12}H^{4}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

réaction de tous points comparable à celle que donne l'alcool éthylique dans son oxydation ménagée.

$$C^{4}H^{6}O^{2} + O^{2} = C^{4}H^{4}O + H^{2}O .$$

Les hydroquinons ayant la propriété de se combiner aux quinons, on peut obtenir en arrêtant l'oxydation au moment convenable, des corps désignés sous le nom de quinhydrons résultant de la réunion des deux corps, molécule à molécule.

$$C^{12}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{4}O^{4} = C^{24}H^{10}O^{8}.$$

La combinaison des quinons, peut également se faire avec les phénols polyatomiques qui ne leur donnent pas naissance ; ainsi Wichelhans a obtenu avec le pyrogallol et le quinon le pyrogalloquinon :

$$2(C^{12}H^{4}O^{4}) + 2(C^{12}H^{6}O^{6}) = C^{12}H^{6}O^{4} + C^{36}H^{14}O^{14}.$$

Les quinhydrons sont en général colorés ainsi que les quinons.

Avant d'abandonner la question de l'oxydation des phénols, faisons observer qu'elle se fait généralement facilement, et que les éthers mixtes des phénols s'oxydent plus régulièrement que les phénols eux-mêmes. Les résultats obtenus par Kœrner avec le paracrésylol sont caractéristiques. Ce phénol soumis à l'action du bichromate de potasse et de l'acide acétique est détruit, tandis que son éther méthylique dans les mêmes con-

ditions donne de l'acide anisique ou méthylparaoxybenzoïque $C^{16}H^{8}O^{6}$.

De même le permanganate de potasse agissant sur les ortho et para-crésylsulfates de potasse donne les acides ortho et para-oxybenzoïques (B. Heymann et Kœnigs), ce qui permet d'étendre l'observation du paragraphe précédent, en admettant que les acides crésylsulfuriques, représentent les éthers des crésylols.

Action du chlore, du brome et de l'iode. — Les phénols fournissent avec une facilité extrême des dérivés de substitution avec les halogènes, le chlore, le brome et l'iode. Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, cette substitution se fait dans la molécule du phénol, directement, sans départ d'hydrogène au préalable.

Le nombre de composés que l'on peut obtenir est très grand. Prenons comme exemple le phénol ordinaire. Nous pourrons d'abord remplacer un équivalent d'hydrogène par un équivalent de chlore, nous obtiendrons ainsi trois monochlorophénols $C^{12}H^{5}ClO^{2}$ isomériques et répondant aux trois désignations ortho, méta et para. Le remplacement de deux équivalents d'hydrogène nous donnera des dichlorophénols, qui pourront se présenter sous plusieurs états isomériques. On connaît aujourd'hui quatre dichlorophénols. Nous pourrons avoir également plusieurs tri-chlorophénols, et ainsi de suite.

Le brome et l'iode donneront également un grand nombre de dérivés bromés ou iodés. Ce n'est pas tout; nous pouvons dans la même molécule de phénol, remplacer un équivalent d'hydrogène par un équivalent de chlore, et un autre par un équivalent de brome ou

d'iode, de manière à avoir le monochloro-monobromophénol, $C^{12}H^4Cl\ Br\ O^2$ ou le monochloro-monoiodophénol, $C^{12}H^4Cl\ I\ O^2$, ou encore introduire dans le composé un équivalent de chacun des trois corps, le composé sera le monochloro, monoiodo-monobromophénol $C^{12}H^3ClBr\ I\ O^2$. Ce raisonnement poursuivi jusqu'au bout nous conduirait pour les dérivés de substitution du phénol ordinaire, à la formule générale $C^{12}(H.\ Cl.\ Br.\ I.)^6O^2$ les quatre corps H. Cl. Br. I. ayant comme exposant général 6, l'exposant particulier de chacun des corps pouvant varier de 0 à 6.

L'acide hypoazotique (AzO^4) peut également entrer dans la molécule du phénol pour remplacer un équivalent d'hydrogène, et jouer le rôle d'un corps simple au même titre que le chlore, le brome et l'iode; la formule générale se modifie encore et devient

$$C^{12}(H.\ Cl.\ Br.\ I.\ (AzO^4))^6\ O^2$$

Ce qui précède peut donner une idée de la grande variété et du grand nombre de composés que l'on peut obtenir avec le phénol ordinaire. Ils n'ont pas été tous obtenus, mais le nombre de ceux que l'on connaît est déjà grand.

Les autres monophénols, de même que les polyphénols se prêtent aussi à la préparation de dérivés de substitution comme le phénol ordinaire. Nous nous contenterons d'indiquer ici diverses méthodes qui permettent de reproduire quelques-uns de ces composés.

1° *Chlore.* — La chloruration des phénols se fait le plus souvent directement, en faisant passer un courant de gaz chlore dans le corps que l'on veut traiter. On a

soin d'éviter une trop grande élévation de température. Cette méthode convient pour les monophénols $C^{12}H^{5}ClO^{2}$; mais il se produit en même temps plusieurs isomères.

Pour modérer la réaction, on étend quelquefois le phénol dans un dissolvant : Webster a préparé le pyrogallol trichloré, $C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{6}$ en faisant arriver du chlore dans une solution acétique de pyrogallol.

Lorsqu'on veut obtenir un produit pur, débarrassé de ses divers isomères, il est préférable d'employer la méthode suivante : On prépare le dérivé substitué de l'amine correspondant au phénol substitué que l'on veut obtenir ; cette amine est ensuite traitée par l'acide nitreux $AzO^{4}H$, qui la transforme en dérivé diazoïque substitué ; ce dernier à son tour est décomposé par l'eau à l'ébullition, et l'on obtient le phénol substitué en passant par la série de réactions indiquées par Griess pour la synthèse des phénols. C'est ainsi que Beilstein et Kurbatow ont préparé les trois dérivés monochlorés du phénol.

Les hypochlorites servent également d'agent de chloruration pour obtenir les phénols chlorés. Cette réaction a donné à Dianine le phénol trichloré

$$C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{2}.$$

Le phénol pentachloré s'obtient en faisant passer un courant de chlore dans du phénol en présence du chlorure d'aluminium.

L'action du chlore sur la pentachloraniline a donné l'hexachlorophénol $C^{12}Cl^{6}O^{2}$.

Brome. — Les dérivés bromés se forment facilement par l'action du brome sur les phénols jusqu'au composé

tribromé ; en mettant en présence des quantités proportionnelles des deux corps. Les réactions se passent conformément aux équations suivantes :

$$C^{12}H^6O^2 + Br^2 = C^{12}H^5BrO^2 + HBr.$$
$$C^{12}H^6O^2 + 2Br^2 = C^{12}H^4Br^2O^2 + 2HBr, \text{ etc.}$$

On peut également appliquer la méthode signalée à propos du chlore, à savoir la transformation de l'amine phénolique bromée en phénol bromé. On obtient ainsi en partant d'un corps pur, les divers isomères à l'état pur.

Les substitutions bromées des phénols, ont été l'objet de recherches thermiques faites par MM. Berthelot et Werner.

Rapportons ici quelques-uns des résultats obtenus par ces expérimentateurs.

1° M. Werner, en opérant par plusieurs méthodes, a déterminé les chaleurs dégagées dans la formation des dérivés bromés du phénol ordinaire. Les conditions des opérations et les résultats sont consignés dans les équations suivantes :

1° $C^{12}H^6O^2$ dissous + Br^2, dissous, =
$C^{12}H^5BrO^2$ solide + HBr dissous dégage + 26 cal. 3 ;

2° $C^{12}H^6O^2$ dissous + 2 Br^2 dissous =
$C^{12}H^4Br^2O^2$ solide + 2 HBr dissous dégage + 46 cal. 3 ;

3° $C^{12}H^6O^2$ dissous + 3 Br^2 dissous =
$C^{12}H^3Br^3O^2$ solide + 3 HBr dissous dégage + 68 cal. 4.

Sans faire subir à ces chiffres, les diverses transformations qui conduisent à la connaissance du mouvement thermique produit par la substitution simple du brome à l'hydrogène, d'après l'équation suivante :

$C^{12}H^6O^2$ solide + Br^3 gaz = $C^{12}H^3Br^3O^2$ solide + H^3 gaz,

disons que M. Werner a montré que cette substitution se fait avec absorption de chaleur, — 3 cal. × 3 pour le cas indiqué ci-dessus, et que par conséquent les phénols bromés ne se font pas directement, mais aux dépens de l'énergie mise en jeu par la formation de l'acide bromhydrique.

La plupart des phénols, même polyatomiques, donnent facilement un dérivé tri-bromé insoluble dans l'eau, qui peut être utilisé pour le dosage de ces corps, MM. Berthelot et Werner se sont basés sur cette propriété pour étudier comparativement les substitutions bromées avec divers phénols.

En considérant tous les corps à l'état dissous, à l'exception du tribromophénol qui est solide, ils ont obtenu pour une substitution de Br^3 les résultats suivants :

Phénol ordinaire	dégage	+ 68 cal. 45.
Résorcine $C^{12}H^6O^4$	—	+ 63 — 16.
Orcine $C^{14}H^8O^4$	—	+ 61 — 90.
Pyrocatéchine $C^{12}H^6O^4$	—	+ 43 — 60.
Pyrogallol $C^{12}H^6O^6$	—	+ 61 — 17.
Phloroglucine $C^{12}H^6O^6$	—	+ 61 — 82.

Ces nombres sont presque identiques, à l'exception de ceux qu'a donnés la pyrocatéchine. Avec ce phénol la réaction est très lente, et par conséquent les résultats un peu incertains, cependant, on voit manifestement que la chaleur dégagée est inférieure à celle que l'on obtient avec les autres phénols.

L'hydroquinon s'est comporté d'une manière toute différente. L'addition de Br^2 a donné un dégagement de + 12 cal. 21 avec 2 Br^2 la chaleur dégagée n'est guère supérieure, elle égale + 13 cal. 60, et l'on perçoit

déjà l'odeur de quinon. Le brome agit donc comme oxydant.

Ces quelques résultats résumés très brièvement, montrent néanmoins, l'importance que peuvent prendre les questions de ce genre dans l'étude de l'isomérie des phénols. Les trois diphénols isomères, pyrocatéchine, résorcine et hydroquinon, se comportent différemment avec le brome, le méta dérivé agissant seul à peu près comme le phénol typique $C^{12}H^{6}O^{2}$.

Avant de quitter ce sujet, disons encore que M. Werner a également montré que dans le phénol ordinaire, la substitution du brome à l'hydrogène phénolique, c'est-à-dire en langage atomique du groupe hydroxyle, dégage environ moitié moins de chaleur que la substitution de l'un quelconque des autres hydrogènes.

3° *Iode.* Les dérivés substitués de l'iode, peuvent être préparés par l'une des méthodes suivantes :

1° Action simultanée sur les phénols de l'iode et de l'acide iodique ;

2° Action de l'iode sur les phénates alcalins (Schall) ;

3° A l'aide du chlorure d'iode. Ce procédé a servi à MM. Schutzenberger et Sengenwald pour préparer le diiodophénol $C^{12}H^{4}I^{2}O^{2}$ et à Stenhouse pour l'obtention de la triiodorésorcine ;

4° Hlasiwetz et Weselsky ont obtenu le mono et le diiodephénol par l'action de l'iode en présence de l'oxyde de mercure ;

5° D'après Willgerodt l'action de l'iodure d'azote sur les phénols, donne des phénols iodés.

Dérivés nitrés. — Les phénols nitrés se préparent par l'action de l'acide azotique sur les phénols, soit di-

rectement, soit après leur dissolution dans l'acide sulfurique.

Griess prépare les dinitrophénols, en chauffant les dérivés diazoïques des phénols avec l'acide azotique. Cette même réaction appliquée aux amines par MN. Nölting et Wild, leur a donné des mononitrophénols. Avec l'aniline, ils ont eu l'ortho et le paranitrophénol, avec les toluidines, divers nitro-crésylols, et l'α naphtylamine un nitro-naphtol.

On peut faire agir également l'acide azotique sur un dérivé éthéré d'un phénol, ainsi Typke a préparé la dinitro-résorcine, en opérant avec son dérivé diacétylé.

L'acide azoteux AzO^4H, agissant sur les phénols, pourra donner des dérivés nitrosés formés de la même manière que les dérivés précédents par élimination d'une molécule d'eau.

$$C^{12}H^6O^2 + AzO^4H = C^{12}H^5 (AzO^2) O^2 + H^2O^2.$$

La substitution du chlore, du brome, de l'iode, de l'acide hypoazotique à l'hydrogène du phénol, augmente les propriétés acides de ce corps. M. Werner, a mesuré la chaleur dégagée dans la neutralisation par la soude de quelques dérivés du phénol ordinaire ; ci-dessous se trouvent inscrits quelques-uns des résultats obtenus, en considérant les produits à l'état dissous :

$C^{12}H^6O^2$.	+ 7 cal. 5
$C^{12}H^5ClO^2$ (méta). . . .	+ 7 » 8
$C^{12}H^4Cl^2O^2$.	+ 9 » 1
$C^{12}H^5 (AzO^4) O^2$.	+ 9 » 3
$C^{12}H^3 (AzO^4)^3 O^2$.	+ 13 » 7

Avec le phénol trinitré, la chaleur de neutralisation

devient à peu près égale à la chaleur dégagée dans la neutralisation des acides organiques forts, acides acétique, formique.

Si nous examinons, maintenant quelques-unes des propriétés physiques des dérivés isomères mono-substitués du phénol ordinaire, nous voyons assez nettement que les points de fusion et d'ébullition de ces divers composés, sont plus élevés dans la série para que dans la série méta, et plus élevés dans la série méta que dans la série ortho. Le tableau suivant montre ces variations.

	Monochloro phénols.		Monobromo phénols.		Mono-iodo phénols.		Mononitra phénols.	
	fusion	ébullition	fusion	ébullition	fusion	ébullition	fusion	ébullition
Dérivés ortho.	7	175	Liquide	195	43		45	214
» méta.	28	214	23	236	65		96	
» para.	37	217	64	236	91		110	

Tous les dérivés substitués des phénols, se conduisent eux-mêmes comme de véritables phénols; nous avons vu que leur nombre peut-être considérable.

Les dérivés chlorés, bromés et iodés des phénols sont des composés très stables; les composés nitrés sont facilement réduits par l'hydrogène, et sont détruits par la chaleur avec explosion.

Ajoutons en terminant, que l'introduction d'un ou plusieurs groupes AzO^4, dans un dérivé chloré, bromé, iodé des phénols, rend ce dérivé moins stable et lui communique la propriété d'abandonner ses chlore, iode, brome plus facilement aux réactifs.

La chloration, ou la bromuration complète de quel-

ques phénols ont été effectuées par M. Ruoff pour la chloruration et M. Gessner pour la bromuration.

Les produits observés avec le chlore sont les suivants :

Le phénol $C^{12}H^6O^2$ donne de la benzine hexachlorée $C^{12}Cl^6$ de l'acide carbonique, C^2O^4 du formène quadrichloré C^2Cl^4 et de l'hydrure d'éthylène perchloré C^4Cl^6,

Crésylol $C^{14}H^8O^2$, à 100° le groupe phénolique est détruit, le thymol donne des dérivés du cymène, de l'acide carbonique, du méthane et de l'éthane perchlorés, la résoreine, de la benzine hexachlorée, du chloranile $C^{12}Cl^4O^4$, de l'acide carbonique et du méthane perchloré, le pyrogallol, du méthane et de l'éthane perchlorés, mais pas de benzine hexachlorée.

La bromuration donne des résultats analogues, ces quelques exemples suffisent pour montrerque l'action du chlore poussée jusqu'au bout, scinde les molécules des phénols,non seulement de ceux qui dérivent de carbures secondaires, mais même de ceux qui dérivent directement de la benzine ; on constate toujours la formation des méthane et éthane perchlorés, accompagnés dans la plupart des cas de benzine hexachlorée.

Agents de déshydratation. — Les agents de déshydratation, n'enlèvent pas aux phénols de l'eau régulièrement, comme cela se passe avec les alcools proprement dits ; il donnent seulement des composés condensés encore peu étudiés, mais qui contiennent toujours de l'oxygène dans leur molécule.

Action des oxydes métalliques et des métaux. — Les phénols jouissent de la propriété de se combiner aux oxydes métalliques, à la manière des acides pour former des composés définis. Ils ne rougissent pas le tournesol, comme les acides, ne décomposent pas les

carbonates alcalins à froid, dans les solutions desquels ils se dissolvent. Le carbonate d'ammoniaque ne les dissout cependant pas, et cette propriété est souvent utilisée dans les laboratoires pour séparer les phénols des acides qui sont mélangés avec eux.

Le phénol ordinaire, ajouté en excès dans une solution bouillante de carbonate alcalin, finit avec le temps par chasser tout l'acide carbonique.

Les composés obtenus avec le phénol ordinaire répondent à la formule $C^{12}H^5MO^2$. Le phénate de potasse et de soude s'obtiennent par l'action directe de la potasse ou de la soude sur le phénol, ou bien en faisant agir sur ce corps légèrement chauffé le potassium ou le sodium. Ces phénates sous l'influence de la chaleur d'après M. Kolbe seraient transformés en phénols dipotassés ou disodés.

$$2C^{12}H^5NaO^3 = C^{12}H^4Na^2O^2 + C^{12}H^6O^2.$$

Les acides énergiques les décomposent et mettent le phénol en liberté.

Ces combinaisons du phénol ordinaire avec les alcalis, quoique formées avec dégagement de chaleur ne sont pas très stables ; l'eau à l'ébullition les décompose, car d'après Croce-Calvert, la distillation prolongée en présence de l'eau entraîne environ 98 0/0 du phénol.

Avec les phénols polyvalents, les combinaisons avec les alcalis, ne s'obtiennent à l'état pur qu'avec difficulté, à cause de la propriété que possèdent ces corps d'absorber l'oxygène de l'air en présence des alcalis.

M. Jungfleisch, a indiqué une propriété intéressante des phénols polyvalents. Ils empêchent, comme la glycérine, l'acide tartique, la précipitation des sesquioxydes (fer, alumine), par les alcalis, potasse ou soude.

ACTION DES ALDÉHYDES.

L'action des aldéhydes sur les phénols, est très intéressante ; elle donne naissance à des produits de condensation avancée, d'apparence résineuse, dont l'étude est délicate, aussi, ce n'est guère que dans ces dernières années que ces réactions ont été l'objet de recherches suivies.

Michael, en faisant agir l'aldéhyde de benzoïque $C^{14}H^6O^2$ sur la résorcine $C^{12}H^6O^4$ avait obtenu un produit résineux blanc. (On peut également obtenir avec la résorcine et l'aldéhyde benzoïque un produit cristallisé : $C^{52}H^{20}O^8$

$$2C^{14}H^6O^2 + 2C^{12}H^6O^4 = C^{52}H^{20}O^8 + 2H^2O^2).$$

Les résines, notamment celles des ombellifères donnent de la résorcine par fusion avec de la potasse, Michael s'est basé sur ces deux expériences pour expliquer la formation des résines dans les végétaux ; elles résulteraient de condensations analogues à celle que nous venons de voir, produites dans les cellules végétales, lorsque des dérivés phénoliques et des aldéhydes se trouveraient en présence dans un milieu acide.

Divers expérimentateurs sont arrivés à obtenir dans l'action des aldéhydes sur les phénols des produits qu'ils ont étudiés. Ces combinaisons se font, soit dans la proportion d'une molécule d'aldéhyde pour deux molécules de phénol, soit deux molécules d'aldéhyde pour deux de phénol.

Au premier type se rattachent les résultats obtenus par les expérimentateurs suivants :

1° Ad. Claus et E. Trainer ont opéré avec l'aldéhyde ordinaire et le phénol ; les deux corps étant dissous dans l'éther, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique, une molécule d'eau est éliminée, et il se forme le composé $C^{28}H^{14}O^{4}$

$$C^{4}H^{4}O^{2} + 2C^{12}H^{6}O^{2} = C^{28}H^{14}O^{4} + H^{2}O^{2}$$

Ces chimistes considèrent ce corps comme de l'éthylidène-diphénol.

Le naphtol α dans les mêmes conditions a donné un composé analogue, l'éthylidène-dinaphtol tandis que d'après ces auteurs. le β naphtol donnerait un composé analogue aux acétals.

Claisen opérant avec l'aldéhyde éthylique, et les deux naphtols, est arrivé au même résultat ; de plus, dans l'action de l'aldéhyde benzilique sur ces mêmes phénols, il a obtenu des résultats analogues. Avec le naphtol α, il a obtenu un composé blanc pulvérulent $C^{54}H^{20}O^{4}$

$$C^{14}H^{6}O^{2} + 2C^{20}H^{8}O^{2} = C^{54}H^{20}O^{4} + H^{2}O^{2}$$

qui serait simplement isomérique avec le composé $C^{54}H^{20}O^{4}$ cristallisé que donne dans les mêmes conditions le β naphtol.

2°. La réaction observée par Trycinski avec l'aldéhyde salicylique et le phénol ordinaire est du même genre par sa condensation, mais elle s'accompagne de fixation d'oxygène d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^{6}O^{4} + 2C^{12}H^{6}O^{2} + O^{4} = C^{38}H^{14}O^{8} + 2H^{2}O^{2}$$

Le produit $C^{38}H^{14}O^{8}$ a été nommé par l'auteur, oxyaurine. Le même expérimentateur avec l'aldehyde paraoxybenzoïque et le β naphtol, en présence de l'acide sulfurique a observé le deuxième cas de condensation, c'est à dire deux molécules d'aldéhyde, et

deux de phénol. Le composé nouveau, si l'on fait abstraction de l'acide sulfurique fixé se formerait avec élimination de quatre molécules d'eau, accompagné d'une action oxydante.

$$2C^{14}H^{6}O^{4} + 2C^{20}H^{8}O^{2} + O^{2} = C^{68}H^{26}O^{6} + 4H^{2}O^{2}$$

3°. M. Causse a mis en expérience un phénol diatonique, la résorcine $C^{12}H^{6}O^{4}$ avec l'aldéhyde éthylique $C^{4}H^{4}O^{2}$, dans un milieu acidulé par l'acide sulfurique. L'équation suivante exprime la réaction qui se passe.

$$C^{4}H^{4}O^{2} + 2C^{12}H^{6}O^{4} = C^{28}H^{14}O^{8} + H^{2}O^{2}$$

Pour Causse, ce composé dont il a obtenu un dérivé diacétylé serait dans la série aromatique, le correspondant de l'acétal éthylique.

4°. Etti a également fait des recherches avec les phénols triatomiques, la phloroglucine et le pyrogallol qui mis en présence de la vanilline ou aldéhyde méthyl-protocatéchique ont donné des précipités correspondant également à la condensation d'une molécule d'aldéhyde et deux de phénol.

$$C^{16}H^{8}O^{6} + 2C^{12}H^{6}O^{6} = H^{2}O^{2} + C^{40}H^{18}O^{16}$$

En résumé, il serait peut-être prématuré de vouloir pour le moment formuler des conclusions générales sur la manière de réagir des aldéhydes avec les phénols.

Action du chloroforme. — Il en est autrement de l'action du chloroforme sur les phénols en présence des alcalis, elle est très intéressante. Ce corps donne en effet, à côté de produits de condensation analogues à ceux dont nous venons de parler, d'autres composés engendrés par la fixation sur la molécule des phénols, de $C^{2}O^{2}$, et qui sont des phénols aldéhydes.

Nous sommes, dans ces conditions, en présence d'une méthode générale qui, dans les mains de plusieurs expérimentateurs, et notamment de Reimer et Tiemann, a permis de préparer plusieurs phénols aldéhydes.

1° Donnons tout d'abord l'action du chloroforme sur le phénol ordinaire $C^{12}H^{6}O^{2}$, qui fournit deux aldéhydes-phénols isomères, l'aldéhyde salicylique et l'aldéhyde para oxybenzoïque d'après l'équation :

$$C^{12}H^{6}O^{2} + 3NaHO^{2} + C^{2}HCl^{3} = C^{14}H^{6}O^{4} + 3NaCl + 2H^{2}O^{2}.$$

Cette réaction est due à Reimer et Tiemann.

L'action est plus complexe que ne l'indique l'équation précédente; en même temps que les aldéhydes, il se forme d'autres composés.

Les auteurs de cette réaction, ont en même temps isolé deux produits de condensation : l'un $C^{40}H^{16}O^{6}$, l'acide rosolique, l'autre $C^{38}H^{16}O^{6}$ que l'on peut considérer comme étant un orthoformiate triphénylique.

2° Tiemann et Schotten ont fait agir le chloroforme sur les crésylols isomères, $C^{14}H^{8}O^{2}$, et ont obtenu trois aldéhydes oxytoluiques $C^{16}H^{8}O^{4}$.

$$C^{14}H^{8}O^{2} + 3NaHO^{2} + C^{2}HCl^{3} = C^{16}H^{8}O^{4} + 3NaCl + H^{2}O^{2}.$$

La réaction, est, comme on le voit, de tous points parallèle à celle que donne le phénol ordinaire.

3° Kobek avec le thymol $C^{20}H^{14}O^{2}$, a obtenu de même l'aldéhyde parathymotique $C^{22}H^{14}O^{4}$.

4° Les phénols diatomiques, pyrocatechine et résorcine donnent lieu à des réactions analogues. MM. Reimer et Tiemann ont obtenu l'aldéhyde protocatechique.

$$C^{14}H^{2}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2}[O^{2}(-)].$$

en partant de la pyrocatechine, et un aldéhyde isomère avec la résorcine.

5° Pour montrer la généralité de cette réaction, citons encore les expériences faites par Reimer et Tiemann, avec un phénol-éther, le gaïacol $C^{14}H^{8}O^{4}$ qui avec le chloroforme en présence de la potasse, a donné un phénol-aldéhyde éther, la vanilline ou aldéhyde méthylprotocatéchique.

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{2}H^{4}O^{2}) + C^{2}HCl^{3} + 3KHO^{2} =$$
$$C^{14}H^{2}(H^{2}O^{2})(C^{2}H^{4}O^{2})\,[O^{2}(-)] + 3KCl + 2H^{2}O^{2}.$$

Enfin Reimer et Tiemann ont soumis à cette réaction un acide-phénol, l'acide salicylique, ils ont obtenu deux acides isomères, ortho et para aldéhydosalicyliques $C^{16}H^{6}O^{8}$.

La méthode indiquée par Reimer et Tiemann, est donc générale; elle permet d'obtenir une série d'aldéhydes phénols, par l'addition de $C^{2}O^{2}$ sur une molécule phénolique ; le nombre des corps que l'on peut ainsi préparer est grand, et est encore augmenté par les considérations d'isomérie auxquelles donne lieu l'étude des phénols.

Ces aldéhydes se forment également par une réaction régulière, l'oxydation des alphénols de M. Grimaux. L'alcool salicylique par exemple $C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2})$ pourra perdre deux équivalents d'hydrogène H^{2} pour donner l'aldéhyde salicylique.

$$C^{14}H^{4}(H^{2}O^{2})\,[O^{2}(-)].$$

Cette oxydation se fait à l'aide de l'acide chromique.

Ces aldéhydes jouissent des propriétés générales des aldéhydes ; c'est-à-dire qu'ils se combinent aux bisulfites alcalins, à l'ammoniaque comme les aldéhydes ordinaires. En même temps, leur fonction phénolique leur permet de se combiner aux bases pour donner des sels analogues aux phénates ; nous avons vu que la chaleur dégagée dans la neutralisation par la soude des

aldéhydes ortho et méta oxybenzoïques était à peu près identique à la chaleur de neutralisation du phénol ordinaire. Ils peuvent également former des éthers.

Les agents oxydants ne les attaquent que difficilement: on produit cependant leur oxydation par fusion avec la potasse caustique qui donne les acides correspondants,

---

CHAPITRE VI

ACTION DES ACIDES SUR LES PHÉNOLS.

Cette action présente un très grand intérêt, et suivant les acides avec lesquels nous opérerons, et suivant les conditions de l'expérience, nous obtiendrons des composés divers.

1° Les phénols par leur fonction même, et par le côté qui les rapproche des alcools, pourront perdre une molécule d'eau H^2O^2 qui sera remplacée par un acide.

$$C^{12}H^4(H^2O^2) + C^4H^4O^4 = C^{12}H^4(C^4H^4O^4) + H^2O^2.$$

nous obtiendrons ainsi un éther phényl-acétique, comparable à l'éther éthyl-acétique formé par une réaction analogue

$$C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^4O^4 = C^4H^4(C^4H^4O^4) + H^2O^2.$$

Les phénols polyvalents pourront perdre plusieurs molécules d'eau, et les remplacer par autant de molécules d'un acide monobasique, ainsi la résorcine $C^{12}H^6O^4$ phénol diatomique donnera l'éther diacétique :

$$C^{12}H^2(H^2O^2)(H^2O^2) + 2C^4H^4O^4 = C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^2 + 2H^2O^2,$$

et ainsi de suite pour les phénols polyvalents. Nous obtenons par ces transformations une première classe de composés qui sont les éthers proprement dits des phénols, dont nous nous occuperons tout d'abord.

2° Certains acides, tels que l'acide phtalique, l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide tartrique..... l'acide pyromellique, etc... en présence des déshydratants peuvent se combiner à certains phénols, avec élimination d'eau en quantité variable, pour former des séries de composés dont l'étude a été faite surtout par Baeyer qui les a désignés sous le nom de phtaléïnes, phtalines, phtalidines, phtalidéïnes, oxaléïnes, etc...; ces corps nous occuperont en second lieu.

3° Nous rapprocherons des éthers proprement dits, les éthers mixtes des phénols, qui répondent au point de vue de leur formation aux éthers mixtes des alcools ordinaires. Les deux équations suivantes montrent ce parallélisme :

$$C^2H^2(H^2O^2) + C^{12}H^6O^2 = C^2H^2(C^{12}H^6O^2) + H^2O^2,$$
$$C^2H^2(H^2O^2) + C^4H^6O^2 = C^2H^2(C^4H^6O^2) + H^2O^2.$$

4° Les acides peuvent se fixer simplement sur un phénol, ou ses dérivés alcalins ; l'acide carbonique se prête particulièrement à ce genre de réactions ; on obtient ainsi un acide phénol ; tel est le cas de la formation de l'acide salicylique :

$$C^{12}H^6O^2 + C^2O^4 = C^{12}H^6O^6.$$

5° L'action de l'acide sur le phénol produit une substitution ; tel est le cas de l'acide azotique qui donne des dérivés nitrés comme $C^{12}H^5(AzO^4)O^2$, $C^{12}H^4(AzO^4)^2O^2$, $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$, etc., obtenus avec le phénol ordinaire. Nous nous sommes occupés de ce genre de composés précédemment, nous n'y reviendrons pas.

ÉTHERS DES PHÉNOLS.

Les phénols sont susceptibles de se combiner directement aux acides, pour donner des éthers proprement dits ; mais cette éthérification est toujours lente et la proportion du produit éthérifié est faible. Rappelons que c'est à la suite de l'étude de l'éthérification du phénol et du thymol, que M. Berthelot a été conduit en 1860, à séparer les phénols des alcools, et à en constituer une classe spéciale.

M. Menschutkin, dans ses recherches sur l'éthérification des alcools, s'est en même temps occupé de l'éthérification de quelques phénols : le phénol ordinaire, $C^{12}H^6O^2$, le paracrésylol $C^{14}H^8O^2$, le thymol $C^{20}H^{14}O^2$, et un phénol diatomique, la résorcine $C^{12}H^6O^4$.

La méthode de M. Menschutkin consiste à mettre en présence des poids équimoléculaires de phénol et d'acide, et à chauffer ce mélange à 154°-155° des temps variables. L'acide employé était l'acide acétique. Nous inscrivons ci-dessous les principaux résultats obtenus par cet observateur.

MONO-PHÉNOLS.

	Vitesse initiale.	Limite.	Nombre d'heures de chauffage.
Phénol $C^{12}H^6O^2$	1,45	8,64	168
Paracrésylol $C^{14}H^8O^2$	1,40	9,56	192
Thymol.	0,52	9,46	240
Naphtol α		6,16	168

M. Berthelot avait obtenu les limites suivantes :

Phénol.	7,	chauffage de 136 à 160 heures.
Thymol	8,	— — —

Ces résultats montrent que les trois monophénols monobenzéniques, atteignent une limite d'éthérification à peu près identique ; si, en outre, on compare ces résultats avec ceux que donnent les alcools tertiaires, on voit que quoique l'éthérification des phénols atteigne une limite un peu plus élevée que celle de ce groupe d'alcools, les résultats n'en sont pas moins comparables. On constate toutefois dans ces expériences une différence : les alcools tertiaires se décomposent dans ces recherches, et donnent des systèmes qui ne sont plus homogènes, tandis qu'avec les phénols l'homogénéité persiste jusqu'aux limites citées, et par conséquent l'action est plus régulière. Toutefois on peut dire que la limite d'éthérification est inférieure à 10.

M. Menschutkin a également comparé l'éthérification d'un diphénol, la résorcine à celle d'un glycol tertiaire, la pinacone.

Les résultats sont encore comparables ; la limite dans le premier cas est 7.08, dans le second 5,82.

Passons maintenant à la formation des divers éthers, en commençant par ceux des acides minéraux.

1° Acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique ne se combine pas directement en proportion notable avec les phénols, et en cela ces corps se distinguent des alcools, l'alcool ordinaire par exemple, donne l'éther chlorhydrique ou chlorure d'éthyle par action directe ; pour obtenir le composé correspondant avec le phénol ordinaire, il faut le traiter par le perchlorure de phosphore ;

l'éther chlorhydrique ainsi obtenu, $C^{12}H^4(HCl)$ est identique avec la benzine monochlorée (Scrugham) formée par l'action du chlore sur la benzine.

Il en est de même des éthers bromhydriques et iodhydriques. Ces éthers sont remarquables par leur stabilité ; chauffés avec la potasse alcoolique, ils ne régénèrent pas le phénol.

2° Ethers sulfhydriques. La distillation du phénol ordinaire avec du sulfure de phosphore, donne d'abord le sulfhydrate de phényle $C^{12}H^4(H^2S^2)$ ou thiophénol. Ce corps répond au phénol dont l'oxygène aurait été remplacé par du soufre. Si l'on continue l'action de la chaleur, on obtient un composé $C^{24}H^{10}S^2$ qui représente l'oxyde de phényle $C^{24}H^{10}O^2$ dont l'oxygène est remplacé par du soufre.

3° Acide sulfurique. Les acides sulfophénoliques analogues à $C^{12}H^4(S^2H^2O^8)$ que l'on obtient par l'action de l'acide sulfurique sur les phénols, sont des éthers de ces corps.

Dans cette réaction avec le phénol ordinaire, on obtient trois dérivés préparés par Solommanoff répondant à l'isomérie de position, ortho, méta et para. Le premier ou le dernier composé se forment en plus grande abondance d'après les conditions de l'expérience ; à froid le plus abondant est le dérivé ortho, à chaud le dérivé para,

De même Hantke a obtenu avec l'orthocrésylol deux dérivés correspondants ; à basse température il ne se forme que le composé 1, 2, 5, si la température s'élève on a au contraire le dérivé 1, 2, 4.

Nous avons vu que ce genre de composés chauffés avec la potasse en fusion, donnent des phénols.

4° Ethers carboniques. — L'éther carbonique neutre du phénol ordinaire. $C^{26}H^{10}O^{6}$ ou $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{4} \\ C^{12}H^{4} \end{matrix}\right\} C^{2}H^{2}O^{6}$, se forme en chauffant de l'oxychlorure de carbone et du phénol en tubes scellés à 150°.

$$2C^{12}H^{6}O^{2} + C^{2}O^{2}Cl^{2} = 2H\,Cl + (C^{12}H^{4})^{2}C^{2}H^{2}O^{6}.$$

Il se forme également d'après Hentschell en faisant passer un courant de chlorure de carbonyle dans une solution aqueuse de phénate de soude.

$$2C^{12}H^{5}NaO^{2} + C^{2}O^{2}Cl^{2} = (C^{12}H^{4})^{2}C^{2}H^{2}O^{6} + 2\ NaCl.$$

5° *Ethers phosphoriques.* — Les éthers phosphoriques neutres de formule générale $PhH^{3}O^{8}\ (A)^{3}$ dans laquelle A représente un phénol monoatomique moins $H^{2}O^{2}$ ont été préparés pour la plupart.

Ils se forment par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur un phénol

$$3(C^{12}H^{6}O^{2}) + Ph\,O^{2}Cl^{3} = 3HCl + (C^{12}H^{4})^{3}\ PhH^{3}O^{8}$$

ou en opérant, comme l'a indiqué M. Jungfleisch ; on fait dissoudre à une douce chaleur du perchlorure de phosphore dans le phénol dont on veut obtenir l'éther ; on traite ensuite par l'eau.

$$3(C^{12}H^{6}O^{2}) + Ph\,Cl^{5} + H^{2}O^{2} = (C^{12}H^{4})^{3}\ PhH^{3}O^{8} + 5\,HCl.$$

Ces corps sont en général cristallisés et par conséquent peuvent être obtenus à l'état de pureté.

Divers expérimentateurs, notamment Webert et Rein; Hein et Kreysler, M. Jungfleisch, ont préparé les éthers phosphoriques, des phénols suivants: phénol ordinaire, paracrésylol, isobutylphénol, isoamyl phénol, carvacrol thymol, naphtols.

De ces éthers nous rapprocherons en les citant simplement, les composés suivants :

$C^{12}H^{5}PhCl^{2}$, $C^{24}H^{10}PhCl\,O^{4}$. et $C^{36}H^{15}PhO^{6}$

obtenus par Auschutz et Emery, en faisant agir le trichlorure de phosphore sur le phénol ordinaire.

6° Ethers boriques. — Ces composés sont jusqu'à présent peu étudiés ; on a cependant signalé quelques corps de ce genre, d'aspect vitreux, sur la nature desquels on n'est pas complètement fixé.

7° *Ethers siliciques*. — Martini et A. Weber, par une réaction analogue à celle qui sert à la production des éthers phosphoriques, ont préparé des éthers siliciques des phénols.

Ils mettent en présence à chaud du tétrachlorure de silicium et le phénol dont on veut avoir l'éther : ils ont opéré avec le phénol ordinaire $C^{12}H^{6}O^{2}$ et obtenu le silicate tétraphénylique $(C^{12}H^{4})^{4}Si^{2}O^{8}H^{4}$, et le paracrésylol qui donne le silicate $(C^{14}H^{6})^{4}\ Si^{2}\ H^{4}\ O^{8}$.

	Formules.	Points de fusion.	Points d'ébullition.
1° Silicate de phényle.	$(C^{12}H^{4})^{4}Si^{2}H^{4}O^{8}$	47°-48°	417-420
2° » d'orthocrésyle.	$(C^{14}H^{6})^{4}Si^{2}H^{4}O^{8}$	Solide à basse température.	435-438
» métacrésyle.	id.	69-70	442-445
» orthoxényle.	$(C^{16}H^{8})^{4}Si^{2}H^{4}O^{8}$	Solide à basse température.	Au dessus de 460°
» métaxényle.	id.	Liquide.	453-457
» d'isobutylphényle.	$(C^{20}H^{12})^{4}Si^{2}H^{4}O^{8}$	Liquide.	Vers 380° P = 120 mm
» d'isoamylphényle.	$(C^{22}H^{14})^{4}Si^{2}H^{4}O^{8}$	Liquide.	390-397 P = 118 mm
» de thymyle.	$(C^{20}H^{12})^{4}Si^{2}H^{4}O^{8}$	47-48	450°
» de carvacryle.	id.	Liquide.	—
» d'α naphtyle.	$(C^{20}H^{6})^{4}Si^{2}H^{4}O^{8}$		425-430 P = 430 mm
» de β naphtyle.	id.		430° P = 133 mm

La réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$4\,(C^{12}H^{4}(H^{2}O^{2})) + Si^{2}Cl^{4} = (C^{12}H^{4})^{4}Si^{2}H^{4}O^{8} + 4\,HCl.$$

Bertkorn a depuis préparé les éthers siliciques de

plusieurs phénols. Ce sont des composés très stables distillant à température élevée ; nous en donnons la liste ci-dessous, avec l'indication de quelques propriétés physiques.

ACIDES ORGANIQUES.

Les éthers phénoliques des acides organiques monobasiques, tels que l'acide acétique $C^4H^4O^4$, ne peuvent pas être préparés par l'action directe de l'acide sur le phénol, parce que la limite d'éthérification est vite atteinte. L'action des anhydrides de ces acides donne des résultats sur lesquels nous reviendrons : on a recours alors aux chlorures acides. La réaction est absolument analogue à celle qui donne les éthers avec les alcools dans les mêmes conditions.

$$C^4H^4(H^2O^2) + C^4H^3ClO^2 = HCl + C^4H^4(C^4H^4O^4)$$

$$C^{12}H^4(H^2O^2) + C^4H^3ClO^2 = HCl + C^{12}H^4(C^4H^4O^4).$$

Telle est la méthode commode indiquée par Cahours et qui permet d'obtenir facilement les éthers acétiques des phénols.

On peut également, ainsi que l'a indiqué Serugham, distiller une solution alcoolique d'éther triphénolphosphorique avec de l'acétate de potasse :

$$(C^{12}H^5)^3PhH^3O^8 + 3C^4H^3KO^4 = 3[C^{12}H^4(C^4H^4O^4)] + PhK^3O^8.$$

Les diphénols pourront donner des éthers monoacétiques, comme l'orcine monoacétique de M. Rasinski, $C^{12}H^2(H^2O^2)(C^4H^4O^4)$ ou des éthers diacétiques, comme la résorcine diacétique ou acétyl-résorcine de M. Malin $C^{12}H^2(C^4H^4O^4)^2$.

Quant aux éthers des triphénols, ils sont encore peu connus.

Le chlorure de benzoïle $C^{14}H^5ClO^2$ donnera par des réactions analogues à celles du chlorure d'acétyle, $C^4H^3ClO^2$ des éthers benzoïques correspondant aux divers phénols.

Remarquons cependant que ces éthers n'ont été préparés à l'état de pureté qu'avec un petit nombre de phénols.

On a également obtenu quelques éthers succiniques, la méthode est la même.

Signalons en terminant quelques éthers de l'acide phényl-carbamique préparés par M. Lloyd Snape en chauffant à 100° divers phénols et cet acide. Ainsi les trois diphénols: pyrocachétine, résorcine et hydroquinon, ont donné des éthers isomères diphényl-carbamiques, $C^{12}H^2(C^{14}H^7AzO^4)^2$, le pyrogallol un éther triphényl-carbamique $C^{12}(C^{14}H^7AzO^4)^3$ et les deux naphtols des phényl-carbamates de naphtol $C^{20}H^6(C^{14}H^7AzO^4)$.

ACTION DES ANHYDRIDES.

A côté des éthers proprement dits des phénols, nous placerons quelques produits obtenus, par l'action de l'anhydride acétique $C^8H^6O^6$ sur le phénol, et sur l'aldéhyde salicylique, à cause de l'importance que présentent les corps ainsi obtenus.

1° M. Rasinski, en faisant agir sur le phénol ordinaire $C^{12}H^6O^2$, en présence du chlorure de zinc, l'anhydride acétique $C^8H^6O^6$, a obtenu un produit de condensation, formé de deux molécules de phénol, et d'une molécule

d'anhydride avec élimination de trois molécules d'eau.

$$2\,C^{12}H^{6}O^{2} + C^{8}H^{6}O^{6} = C^{32}H^{12}O^{4} + 3\,H^{2}O^{2}.$$

Ce corps a été dénommé par l'auteur phénacétéïne, son mode de formation le rapproche en quelque sorte des phtaléïnes.

2° L'aldéhyde salicylique est un aldéhyde phénol, et peut par conséquent donner des éthers, l'éther acétique notamment.

Perkin en faisant agir l'anhydride acétique sur l'aldéhyde salicylique sodé $C^{14}H^{5}NaO^{4}$ a obtenu l'aldéhyde acéto-salicylique d'après l'équation suivante :

$$C^{14}H^{4}(HNaO^{2})O^{2} + C^{4}H^{2}O^{2}(C^{4}H^{4}O^{4}) = C^{14}H^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})O^{2} + C^{4}H^{3}NaO^{4}.$$

L'aldéhyde acéto-salicylique, en perdant une molécule d'eau donne la coumarine $C^{18}H^{6}O^{4}$.

$$C^{14}H^{4}(C^{4}H^{4}O^{4})O^{2} - H^{2}O^{2} = C^{18}H^{6}O^{4}.$$

Cette méthode mise en pratique avec les anhydrides homologues de l'anhydride acétique permet de préparer la série des coumarines homologues de la coumarine de la fève Tonka.

Dans un même ordre d'idées, résumons ici les recherches faites par MM. von Pechmann, Duisberg et Cohen.

Ces expérimentateurs ont fait agir l'éther acéto-acétique $C^{12}H^{10}O^{6}$ sur divers phénols, en présence d'un déshydratant, l'acide sulfurique ; les résultats qu'ils ont obtenus sont intéressants. Les phénomènes qui se passent dans ces réactions peuvent être représentés par les expressions suivantes :

Monophénol. $C^{12}H^{6}O^{2} + C^{12}H^{10}O^{6} = C^{20}H^{8}O^{4} + H^{2}O^{2} + C^{4}H^{6}O^{2}$.

Diphénol. $C^{12}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{10}O^{6} = C^{20}H^{8}O^{6} + H^{2}O^{2} + C^{4}H^{6}O^{2}$.

Triphénol. $C^{12}H^{6}O^{6} + C^{12}H^{10}O^{6} = C^{20}H^{8}O^{8} + H^{2}O^{2} + C^{4}H^{6}O^{2}$.

Les différents corps ainsi obtenus en C^{20}, représentent le premier, un homologue de la coumarine, le second un homologue de l'ombelliférone ou oxycoumarine, le troisième, une dyoxicoumarine méthylée.

Les corps sur lesquels ces expérimentateurs ont fait porter leurs recherches, appartiennent aux trois classes de phénols. Voici leur mode opératoire : une solution de phénol dans l'éther acéto-acétique (une molécule de chacun des deux corps), est versée dans quatre ou cinq fois son volume d'acide sulfurique concentré et soigneusement refroidi. Après quelques heures de contact, on traite par de la glace sur laquelle on verse petit à petit le liquide. La poudre obtenue est purifiée par dissolution dans la soude et précipitation par l'acide chlorhydrique.

Les monophénols avec lesquels on a opéré ont donné dans ces conditions des méthyl-coumarines : avec le paracrésylol $C^{14}H^{8}O^{2}$, le produit obtenu est la β diméthyl-coumarine $C^{22}H^{10}O^{4}$ et le β naphtol $C^{20}H^{8}O^{2}$, on a la β méthyl-coumarine $C^{28}H^{10}O^{4}$, correspondant à la naphtaline.

Les diphénols que l'on a soumis à cette réaction, ont donné des méthyl-ombellifórones ou méthyl-oxycoumarines. Ce sont : résorcine $C^{12}H^{6}O^{4}$ qui donne laβ diméthyl-ombelliférone $C^{20}H^{8}O^{6}$; l'orcine $C^{14}H^{8}O^{4}$ qui donne la β diméthyl-ombelliférone $C^{22}H^{10}O^{6}$.

Les triphénols se transforment en dioxy-coumarines le pyrogallol $C^{12}H^{6}O^{6}$, fournit la β méthyl-daphnétine, $C^{20}H^{8}O^{8}$, et son isomère la phloroglucine, en dioxy β méthyl-coumarine.

Ces recherches montrent donc la possibilité de produire diverses coumarines, en partant des phénols, sans passer par les aldéhydes-phénols.

PHTALÉINES.

Dans ces dernières années, M. Baeyer et ses élèves, ont étudié une classe particulière de corps résultant de l'action de certains anhydrides en présence d'agents déshydratants, sur les phénols.

L'anhydride phtalique sert de type à ces différents acides anhydres, c'est de son action que nous nous occuperons.

Si l'on fait réagir l'anhydride phtalique, $C^{16}H^{4}O^{6}$ sur le phénol ordinaire, $C^{12}H^{6}O^{2}$ en présence d'acide sulfurique, une seule molécule d'eau est éliminée, et l'on obtient un composé dans lequel entrent deux molécules de phénol et une molécule d'anhydride d'acide bibasique, l'acide phtalique $C^{16}H^{6}O^{8}$,

$$C^{16}H^{4}O^{6} + 2\ C^{12}H^{6}O^{2} = H^{2}O^{2} + C^{40}H^{14}O^{8}.$$

Ce corps s'appelle la phataléïne du phénol.

Il est isomérique avec le véritable éther phlatique du phénol, et possède selon toute probabilité un arrangement moléculaire différent de son isomère ; il provient de la combinaison produite avec l'anhydride phtalique qui à déjà perdu une molécule d'eau avant d'entrer en réaction. En tous cas il se distingue nettement de l'éther phtalique : ce dernier par saponification reproduit l'acide phtalique et le phénol, tandis que la phtaléïne, dans les conditions ordinaires de dédoublement des éthers ne se sépare pas en ses composants.

Elle se dissout dans la potasse en donnant une belle coloration rouge.

La phtaléïne donnée par l'ortho-crésylol, se formerait dans les mêmes conditions que celle du phénol, c'est-à-dire avec élimination d'une seule molécule d'eau.

$$C^{16}H^{4}O^{6} + 2\,C^{14}H^{8}O^{2} = C^{44}H^{18}O^{8} + H^{2}O^{2}$$

tandis que la phtaléïne du paracrésylol d'après MM. Baeyer et Drewsen se formerait avec élimination de deux molécules d'eau et aurait pour formule $C^{44}H^{16}O^{6}$; elle correspondrait à un anhydride.

La phtaléïne du napthol α appartiendrait d'après M. Grabowski à ce dernier mode de formation.

Un phénol diatomique, tel que la résorcine pourra également réagir sur l'anhydride phtalique, en donnant un composé analogue, deux molécules de phénol entrant en réaction avec une molécule d'anhydride, par l'élimination de $H^{2}O^{2}$ il se formera la phtaléïne de la résorcine.

$$C^{16}H^{4}O^{6} + 2\,C^{12}H^{6}O^{4} = C^{40}H^{14}O^{12} + H^{2}O^{2}.$$

Cette phtaléïne est très-instable ; elle perd facilement une molécule d'eau et se change en anhydride $C^{40}H^{12}O^{10}$, qui possède la propriété d'avoir en solution étendue une fluorescence jaune verdâtre d'une grande intensité qui lui a fait donner le nom de fluorescéïne.

Dans la préparation de la phtaléïne de la résorcine, on n'obtient que l'anhydride, la fluorescéïne, dont les solutions alcalines acidulées, laissent déposer des flocons de phtaléïne que l'on ne peut faire cristalliser sans la transformer en anhydride.

Ce sont les résultats obtenus avec la résorcine qui ont servi de point de départ aux recherches de M. Baeyer.

Avec les autres phénols diatomiques, l'hydroquinon et l'orcine, sur lesquels on a essayé l'action de l'anhydride

phtalique, les phtaléïnes se sont formées également avec élimination de deux molécules d'eau.

Les deux phénols diatomiques, pyrocatéchine et hydroquinon, peuvent aussi se combiner avec l'anhydride phtalique, une molécule de l'un, une molécule de l'autre, avec élimination d'une seule molécule d'eau ; les composés obtenus diffèrent complètement des phtaléïnes, ce sont des dioxyanthraquinons, l'alizarine avec la pyro catéchine, et son isomère la quinizarine avec l'hydroquinon.

$$C^{16}H^{4}O^{6} + C^{12}H^{6}O^{4} = C^{28}H^{8}O^{8} + H^{2}O^{2}$$

Les phénols triatomiques, pyrogallol et phloroglucine, traités également par l'anhydride phtalique, donnent aussi des phtaléïnes par l'élimination de deux molécules d'eau, produite dans la combinaison d'une molécule d'anhydride avec deux molécules de phénol.

$$C^{16}H^{4}O^{6} + 2(C^{12}H^{6}O^{6}) = C^{40}H^{12}O^{14} + 2H^{2}O^{2}$$

Toutefois, le pyrogallol traité dans les conditions ordinaires, ne donne pas la véritable phtaléïne, mais bien un composé $C^{40}H^{10}O^{14}$ qui semble être la phtaléïne d'un dérivé quinonique $C^{24}H^{10}O^{12}$ produit aux dépens du pyrogallol. Ce qui confirme cette manière de voir, c'est que l'hydrogénation de cette dernière phtaléïne $C^{40}H^{10}O^{14}$, appelée galléïne, produit la première $C^{40}H^{12}O^{14}$ appelée hydrogalléïne.

La préparation des phtaléïnes exige certaines précautions. Il faut éviter la présence d'un trop grand excès de l'agent déshydratant, qui peut être ou l'acide sulfurique, ou le perchlorure d'étain, ou le chlorure de zinc, ou même la glycérine.

La température ne doit pas non plus être trop élevée, dans le cas contraire, les produits formés appartien-

draient à la famille des oxyanthraquinons, l'acide sulfurique par exemple, provoquerait avec la phtaléïne du phénol la réaction suivante qui est une véritable décomposition :

$$C^{40} H^{14} O^{8} + S^{2} H^{2} O^{8} = C^{28} H^{8} O^{6} + C^{12} H^{4} S^{2} H^{2} O^{8} + H^{2} O^{2}$$

MM. Baeyer et Caro, ont également constaté qu'il ne se forme pas de phtaléïnes lorsqu'on verse un phénol, dans un mélange chaud d'acide sulfurique et d'anhydride phtalique.

Sous le nom de phtaléïnes, on désigne encore une série de composés préparés par von Pechmann, en chauffant divers phénols et de l'acide orthobenzoïlbenzoïque, à 120°, en présence du chlorure d'étain. Les corps obtenus sont désignés sous le nom de phtaléïnes de la benzine et du phénol qui a servi à les préparer.

On aura ainsi la phtaléïne de la benzine et du phénol ordinaire, $C^{40} H^{14} O^{6}$, qui peut être considérée comme formée dans les mêmes conditions que la phtaléïne du phénol, dans laquelle une molécule de phénol serait remplacée par de la benzine.

$$(C^{12} H^{6} + C^{12} H^{6} O^{2}) + C^{16} H^{4} O^{6} = C^{40} H^{14} O^{6} + H^{2} O^{2}$$

On aura de même la phtaléïne de la benzine et de la résoreine, $C^{40} H^{14} O^{8}$, la phtaléïne de la benzine et du pyrogallol $C^{40} H^{14} O^{10}$.

Ces quelques exemples, suffisent pour montrer les confusions auxquelles on est exposé, dans la nomenclature de ces corps, si l'on ne prend la précaution de les désigner avec un soin tout particulier.

Le mécanisme de la formation, et la constitution des phtaléïnes présentent un grand intérêt au point de vue théorique. M. Baeyer à la suite de ses recherches a rattaché la phtaléïne du phénol ordinaire, au triphé-

nyl-méthane, $C^{38} H^{16}$ en se basant sur les considérations suivantes :

1° La phtalophénone $C^{40} H^{14} O^{4}$ obtenue par MM. Friedel et Crafts dans l'action de la benzine sur le chlorure de phtalyle en présence du chlorure d'alumium, a été transformée par M. Bayer en phtaléïne, $C^{40} H^{14} O^{8}$, par un traitement analogue à celui qui sert à transformer la benzine en phénol, à savoir l'action successive de l'acide azotique, de l'hydrogène naissant, et de l'acide azoteux.

D'autre part, la phtalophénone soumise à chaud à l'influence de l'hydrogène produit par le zinc en poudre et un alcali, fixe H^{2} pour donner un acide $C^{40} H^{16} O^{4}$, assez énergique qui par distillation en présence de la baryte se transforme en triphényl-méthane $C^{38} H^{16}$, et acide carbonique $C^{2} O^{4}$.

La plupart des phtaléïnes des phénols, jouissent de la propriété de fixer deux équivalents d'hydrogène H^{2} pour donner des composés appelés phtalines.

Phtaline du phénol	$C^{40} H^{16} O^{8}$
» de l'orthocrésylol. .	$C^{44} H^{20} O^{8}$

Par élimination d'une molécule d'eau $H^{2} O^{2}$, les phtalines donnent les phtalidines :

Phtalidine du phénol $C^{40} H^{14} O^{6}$

La phtalidine oxydée fixe O^{2} et donne la phtalidéïne.

Phtalidéïne du phénol $C^{40} H^{14} O^{8}$

Nous aurons ainsi à côté des phtaléïnes, toute une série de dérivés nouveaux se rattachant directement aux diverses phtaléïnes.

Les phtaléïnes et leurs dérivés, phtalines, phtali-

dines, phtalidéïnes, sont des corps à fonction mixte, chez lesquels on rencontre la fonction anhydride interne de M. Baeyer, des fonctions alcooliques, phénoliques, acétoniques; on peut par conséquent obtenir divers dérivés, notamment des éthers par l'éthérification des fonctions alcooliques ou phénoliques.

Les autres anhydrides qui sont capables de donner des dérivés analogues aux phtaléïnes sont formés comme l'anhydride phtalique avec des acides polybasiques, nous trouvons l'anhydride oxalique qui, suivant la nomenclature de Baeyer, donnera des oxaléïnes, l'anhydride succinique dont les dérivés prendront le nom de succinéïnes, l'anhydride carbonique engendrera des carbonéïnes; nous aurons, en poursuivant cette énumération, des tartréïnes, des camphoréïnes, des citréïnes ainsi que les dérivés des acides mellique, pyromellique, etc...

Éthers mixtes des phénols.

Par analogie avec les éthers mixtes des alcools, on appelle éthers mixtes des phénols, les composés formés par la combinaison d'une molécule d'un alcool, et d'une molécule d'un phénol monoatomique, avec élimination d'une molécule d'eau. La formation de ces éthers, sera représentée par des formules du type suivant : Ether méthylplénique.

$C^2H^2 (H^2O^2) + C^{12}H^6O^2 = C^2H^2 (C^{12}H^6O^2) + H^2O^2.$

Ether éthylphénique.

$C^4H^4 (H^2O^2) + C^{12}H^6O^2 = C^4H^4 (C^{12}H^6O^2) + H^2O^2.$

Dans cette classe de composés, on comprend également

les éthers mixtes formés par la combinaison de deux molécules phénoliques, avec élimination d'une molécule d'eau; dans ce cas se trouve l'oxyde de phényle, $C^{24}H^{10}O^2$, comparable quant à sa formation théorique à l'éther ordinaire ou oxyde d'éthyle.

$$C^{12}H^4 (H^2O^2) + C^{12}H^6O^2 = C^{12}H^4 (C^{12}H^6O^2) + H^2O^2.$$

Ces différents éthers, surtout les premiers, s'obtiennent facilement aussi a-t-on proposé pour leur préparation différentes méthodes que nous allons passer en revue. Le phénol ordinaire a particulièrement été employé dans ce genre de recherches, qui ont eu pour résultat de faire connaître plusieurs homologues de ce phénol.

1° H. Auer, en chauffant ensemble, le phénol et l'alcool éthylique absolu, a obtenu l'éthylphénol, $C^{12}H^4 (C^4H^6O^2)$ ou phénétol, et également l'éthylphénétol $C^{14}H^2 [C^4H^4 (C^4H^6O^2)]$.

2° Liebmann, traite le mélange d'alcool et de phénol par un déshydratant, le chlorure de zinc. Il a ainsi préparé l'isobutylphénol $C^8H^8 (C^{12}H^6O^2)$, l'amylphénol $C^{10}H^{10} (C^{12}H^6O^2)$ et le benzylphénol, $C^{14}H^6 (C^{12}H^6O^2)$.

3° Mazzara remplace le chlorure de zinc par le chlorure de magnésium ; par cette méthode il a préparé, l'isobutylphénol, le propylmétacrésysol, le dipropylmétacrésylol, l'isopropylmétacrésylol, et le disopropylmétacrésylol.

4° Frankland et Turner emploient un iodure alcoolique qu'ils font réagir sur le phénol en présence du zinc ou de l'aluminium. Cette méthode sert en quelque sorte de passage entre les précédentes et les suivantes :

5° Vincent a fait connaître une méthode générale de méthylation des phénols ; elle consiste dans le traitement

d'un phénol potassé ou sodé bien sec par le chlorure de méthyle.

$$C^{12}H^{5}NaO^{2} + C^{2}H^{3}Cl = C^{2}H^{2}(C^{12}H^{6}O^{2}) + NaCl.$$

C'est ainsi que Vincent a préparé l'anisol ou éther méthyl-phénique, le méthyl-paracrésylol $C^{2}H^{4}(C^{12}H^{8}O^{2})$ et deux méthyl-naphtols $C^{2}H^{2}(C^{20}H^{8}O^{2})$. Les éthers chlorhydriques des homologues de l'alcool méthylique, tels que le chlorure d'éthyle $C^{4}H^{5}Cl$ donneraient également les dérivés correspondants.

6° M. Cahours substitue aux chlorures alcooliques, les iodures alcooliques, qui engendrent les mêmes réactions et dont l'emploi est plus commode. C'est cette méthode qui a servi à M. Jungfleisch pour préparer l'éthyl-thymol.

$$C^{20}H^{13}NaO^{4} + C^{4}H^{4}(HI) = C^{4}H^{4}(C^{20}H^{14}O^{2}) + Na\,I.$$

7° Wallack et Wasten, obtiennent la résorcine diméthylique en faisant réagir l'alcool méthylique et la résorcine en présence du bi-sulfate de potasse, le composé obtenu a pour formule $C^{12}H^{2}(C^{2}H^{4}O^{2})^{2}$.

8° Schubert a préparé le diisobutylhydroquinon, $C^{12}H^{2}(C^{8}H^{10}O^{2})^{2}$ en chauffant l'hydroquinon, avec l'isobutylsulfate de potasse et la potasse,

9° Citons un mode de formation des éthers mixtes, signalé par S. Haller qui répond en quelque sorte à la synthèse des phénols à l'aide de leurs dérivés azoïques. Les sulfates de diazoïques des phénols, traités par l'alcool bouillant se changent en éthers éthyliques, absolument comme avec l'eau ils donnent le phénol.

$$C^{12}H^{4}Az^{2} + C^{4}H^{6}O^{2} = C^{12}H^{4}(C^{4}H^{6}O^{2}) + Az^{2}.$$

L'auteur a obtenu par ce procédé le phénétol, un éther éthylique de cuménol, et l'éthyl β naphtol.

10° On connaît aussi des éthers diphénoliques, correspondant aux glycols, tels que l'éthylène diphénol $C^4H^2 (C^{12}H^6O^2)^2$, obtenu par Lippmann en chauffant au réfrigérant ascendant du bromure d'éthylène et du phénol potassé. Fuchs a également préparé un éthylène dicrésylol.

$$C^4H^2 (C^{14}H^8O^2)^2.$$

Les éthers mixtes simplement phénoliques, ne s'obtiennent pas avec la même facilité que les éthers alcooliques; aussi on n'en a préparé jusqu'à présent qu'un petit nombre.

L'éther phénylique $C^{12}H^4 (C^{12}H^6O^2)$ ou oxyde de phényle, a été découvert par List et Limpricht. On peut l'obtenir, comme l'a indiqué Hoffmeister en chauffant le sulfate de diazobenzol avec du phénol tant qu'il se dégage de l'azote.

$$C^{12}H^6O^2 + C^{12}H^4Az^2, S^2H^2O^8 = C^{12}H^4 (C^{12}H^6O^2) + Az^2 + S^2H^2O^8.$$

Plus récemment, MM. Merg et Weith ont proposé de chauffer le phénol en présence du chlorure d'aluminium ; M. Von Niederhausen remplace le chlorure d'aluminium par le chlorure de zinc.

L'oxyde de phényle, est un corps cristallisé, bouillant à 248° très stable ; l'acide iodhydrique moyennement concentré ne l'attaque pas à froid.

On prépare l'éther α dinaphtylique, $C^{40}H^{14}O^2$ en chauffant le naphtol α en présence de l'acide sulfurique étendu, ou à 200° avec de l'acide chlorhydrique.

Les éthers mixtes des phénols, sont des corps relativement stables ; les différents agents ne les séparent pas en leurs composants, ils entrent en réaction, comme

s'ils étaient formés d'un seul corps. L'acide nitrique donne avec eux des dérivés nitrés, comme avec les phénols.

L'oxydation également donne des acides sans dédoublement de la molécule ; elle est régulière avec les éthers des phénols tandis que les phénols eux-mêmes, donnent des produits de condensation. Ainsi l'éther paracrésylméthylique, $C^{14}H^6(C^2H^4O^2)$ traité par le bichromate de potasse et l'acide acétique donne l'acide méthyl-paraoxybenzoïque ou anisique. $C^{16}H^8O^6$.

Cependant l'acide iodhydrique à basse température les dédouble en donnant le phénol et l'iodure correspondant à l'alcool ; c'est par cette réaction que Baeyer a dédoublé le gaïacol en pyrocatéchine et iodure de méthyle

$$C^{12}H^3(H^2O^2)(C^2H^4O^2)+HI = C^{12}H^2(H^2O^2)(H^2O^2)+C^2H^3I.$$

Cette réaction est générale.

L'anhydride phosphorique et la chaleur, décomposent ces éthers en donnant le phénol et le carbure corresdant à l'alcool.

Bamberger a obtenu par l'action de la chaleur, les dédoublements suivants :

Le phénétol $C^4H^4(C^{12}H^6O^2)$
en phénol $C^{12}H^6O^2$ et éthylène C^4H^4.
L'étyl-thymol $C^4H^4(C^{20}H^{14}O^2)$
en thymol $C^{20}H^{14}O^2$ et étylène C^4H^4.

Le β naphtol éthylique $C^4H^4(C^{20}H^8O^2)$ en β naphtol et éthylène.

L'anisol $C^2H^2(C^{12}H^6O^2)$ en phénol $C^{12}H^6O^2$ et hydrure d'éthylène.

L'isobutylphénol $C^8H^8(C^{12}H^6O^2)$, en phénol $C^{12}H^6O^2$ et butylène.

ACIDES PHÉNOLS.

L'acide carbonique, peut se combiner avec les phénols, dans d'autres conditions que celles dont nous avons parlé, c'est-à-dire autrement que pour donner des éthers carboniques, et des composés analogues aux phtaléïnes.

Kolbe et Lautemann ont donné une méthode qui sert à préparer des acides phénols simplement par la fixation de l'anhydride carbonique C^2O^4, sur la molécule d'un phénol dans des conditions particulières.

Barth a constaté qu'en mettant en présence et sous pression, de l'acide carbonique C^2O^4 et du phénol $C^{12}H^6O^2$, à la température ordinaire, l'anhydride carbonique se fixe sur le phénol sans perte aucune de la part des deux corps.

$$C^{12}H^6O^2 + C^2O^4 = C^{12}H^6O^6.$$

Cette combinaison est instable ; lorsque la pression vient à cesser, au contact de l'air, l'acide carbonique s'évapore lentement laissant du phénol pur; l'élévation de la température active également cette séparation.

Mais il en est tout autrement, si l'on opère comme l'ont indiqué Kolbe et Lautemann.

Ces chimistes font passer un courant d'acide carbonique dans du phénol chauffé, que l'on additionne en même temps de sodium.

Ce procédé a subi plusieurs modifications ; voici comment l'on opère aujourd'hui. On prépare d'abord le phénate de soude par l'action de la soude sur le phénol, en

présence d'une petite quantité d'eau. Il se fait un composé monosodé $C^{12}H^{5}NaO^{2}$. Ce phénol monosodé, chauffé dans une cornue vers 220° se transforme partiellement en phénol disodé $C^{12}H^{4}Na^{2}O^{2}$ en même temps qu'il distille du phénol.

$$2C^{12}H^{5}NaO^{2} = C^{12}H^{4}Na^{2}O^{2} + C^{12}H^{6}O^{2}.$$

On conduit dans la masse, du phénol disodé, un courant d'acide carbonique $C^{2}O^{4}$; il est absorbé, il se fixe sur le phénol pour former du salicylate de soude sodé.

$$C^{12}H^{4}Na^{2}O^{2} + C^{2}O^{4} = C^{14}H^{4}Na^{2}O^{6}.$$

Pendant le passage de l'acide carbonique, on élève progressivement la température sans dépasser 250°, si l'on veut préparer l'acide salicylique. Lorsque à cette température il ne distille plus de phénol, la réaction est terminée.

Dans cette action, il se forme avec le phénol ordinaire trois acides isomères oxybenzoïques $C^{14}H^{6}O^{6}$, répondant aux composés ortho, méta, para. Suivant les conditions de l'expérience, l'acide ortho-oxybenzoïque ou salicylique, ou l'acide paraoxybenzoïque domine. Avec la soude, si l'on ne dépasse pas la température indiquée ci-dessus, l'acide salicylique est presque pur ; avec la potasse et au-delà de 220°, on n'a presque que de l'acide paraoxybenzoïque.

Cette méthode est générale, elle permet de préparer avec les divers phénols, une série d'acides-phénols homologues des acides oxybenzoïques. MM. Kolbe et Lautemann, ont notamment obtenu avec le crésylol $C^{14}H^{8}O^{2}$ l'acide créosotique $C^{16}H^{8}O^{6}$, avec le thymol, l'acide thimotique, $C^{22}H^{14}O^{6}$, avec le phlorol, l'acide phlorétique $C^{18}H^{10}O^{6}$.

La fixation de l'acide carbonique sur les phénols, peut se faire, ainsi que l'on montré MM. Schmidt et Burkard, en chauffant dans un autoclave de l'acide carbonique liquide, et la combinaison sodée du phénol; la pression produite permet d'abaisser notablement la température. Les auteurs de ce procédé ont obtenu les acides α et β naphtol carboniques, en élevant la température jusqu'à 130° seulement.

Reimer et Tiemann ont indiqué une méthode analogue à celle qui leur a servi à la préparation des aldéhydes-phénols et permettant de préparer les acides phénols. En chauffant dans un autoclave, le phénol ordinaire, et du tétrachlorure de carbone en présence d'une solution alcoolique de potasse, ces auteurs ont obtenu les deux acides ortho et para oxybenzoïques.

Les phénols polyatomiques se prêtent également à la réaction que nous venons d'étudier pour les phénols monoatomiques : la résorcine donne un acide dioxybenzoïque $C^{14}H^{6}O^{8}$, l'orcine, l'acide para-orsellinique $C^{16}H^{8}O^{8}$, le pyrogallol, l'acide pyrogallocarbonique $C^{14}H^{6}O^{10}$.

Sentofer et Brunner ont atteint le même résultat, c'est-à-dire la fixation de l'acide carbonique sur les phénols, en chauffant un phénol avec du carbonate d'ammoniaque.

Les phénols, sous l'influence combinée des alcalis et de l'acide carbonique, sont également capables de fixer deux ou trois molécules d'acide carbonique, pour former des phénols dicarboniques, tricarboniques.

Ost a préparé ces dérivés avec le phénol ordinaire. En chauffant à 250° un mélange de phénate de soude et de phénate de potasse, et en faisant passer en même

temps un courant d'acide carbonique, il a obtenu un acide dicarbonique

$$C^{12}H^6O^2 + 2C^2O^4 = C^{16}H^6O^{10}$$

en élevant la température jusqu'à 360°, avec le phénate de soude seulement, il s'est formé l'acide phénol tri-carbonique.

$$C^{12}H^6O^2 + 3C^2O^4 = C^{18}H^6O^{14}.$$

Les méthodes de préparation régulière sont applicables aux acides-phénols. On les obtiendra :

1° Par l'oxydation régulière d'un alcool-phénol, la saligénine par exemple donnera l'acide salicylique $C^{14}H^6O^6$.

2° On peut également oxyder les phénols homologues du phénol ordinaire en les fondant avec la potasse ; l'oxydation de la chaîne latérale fournira des acides-phénols, les crésylols par exemple donneront les acides oxybenzoïques.

3° L'oxydation peut être faite, en opérant avec un acide sulfoné correspondant ; ce procédé est analogue à celui qui donne le phénol avec l'acide benzinosulfurique.

Dans le groupe des acides-phénols, nous rencontrons de nombreux cas d'isomérie ; les acides dioxybenzoïques sont notamment en grand nombre.

Une propriété caractéristique de ce groupe de corps, c'est de se dédoubler sous l'influence de la chaleur, en présence des alcalis, en phénol générateur et en acide carbonique

$$C^{14}H^6O^6 = C^2O^4 + C^{12}H^6O^2.$$

CHAPITRE VII

COMPOSÉS AZOTÉS

Les composés azotés auxquels les phénols donnent naissance, peuvent se ranger dans trois classes différentes :

1° Les dérivés nitrés ou nitrosés, dont nous avons parlé en même temps que des produits de substitution.

2° Les alcalis.

3° Les dérivés diazoïques.

Les phénols, possédant une fonction voisine de celle des alcools, pourront comme ces derniers engendrer des ammoniaques composées par la substitution d'une molécule d'ammoniaque AzH^3 à une molécule d'eau H^2O^2.

$$C^{12}H^4(H^2O^2) + AzH^3 = C^{12}H^4(AzH^3) + H^2O^2.$$

Le corps ainsi formé avec le phénol ordinaire s'appelle aniline ou phénylamine. C'est là une des réactions qui rapprochent les phénols des alcools.

On pourra également obtenir la diphénylamine $(C^{12}H^4)^2AzH^3$, la triphénylamine $(C^{12}H^4)^3AzH^3$, la première étant une base primaire, la seconde une base secondaire, la troisième une base tertiaire.

Il n'est pas nécessaire, que les radicaux qui entrent dans la constitution des bases secondaires ou tertiaires, soient dérivés d'un même corps, comme dans la diphénylamine ou la triphénylamine ; les alcools, tels que l'alcool méthylique, éthylique, etc., contribuent dans certaines conditions à la formation de ces composés ; on connaît par exemple, la méthylaniline$(C^2H^2)(C^{12}H^4)(AzH^3)$ la diméthylaniline $(C^2H^2)^2C^{14}H^4AzH^3$, la méthyl-diphénylamine $(C^2H^2)C^{12}H^4)^2(AzH^3$.

Les phénols diatomiques, donneront aussi des composés azotés, en quelque sorte comparables à ceux des phénols monoatomiques ; il en sera de même des phénols triatomiques.

Une réaction, cependant, dans la formation des alcalis, distingue les phénols des alcools. Les éthers à hydracides des phénols, tels que $C^{12}H^4(HCl)$, $C^{14}H^6(HCl)$, chauffés à 100° avec l'ammoniaque ne sont pas décomposés et ne forment pas comme ceux des alcools dans les mêmes conditions, des amines.

Chauffés avec l'ammoniaque seule, les phénols donnent seulement le composé ammoniacal correspondant, sans élimination d'eau pour former une amine. M. Berthelot a vérifié ce fait pour le phénate d'ammoniaque, qui, chauffé en tube scellé, n'a pas donné d'aniline, ou en tout cas n'en a donné qu'une très minime proportion. Inversement, l'aniline, $C^{12}H^7Az$, chauffée à 310°, avec dix parties d'eau ne régénère pas de phénol.

Le β naphtol semble faire exception, il se combine à l'ammoniaque avec élimination d'une molécule d'eau pour donner une naphtylamine $C^{20}H^6AzH^3$.

Les amines dérivés des phénols, se forment dans les conditions suivantes :

1°. En faisant passer dans un tube chauffé au rouge, de la vapeur de benzine et de l'ammoniaque, M. Berthelot a observé la formation d'aniline :

$$C^{12}H^{6} + AzH^{3} = C^{12}H^{4}AzH^{3} + H^{2}$$

Dans ce cas, la phénylamine peut être considérée comme formée par la substitution de AzH^{3} à H^{2} dans la benzine.

2°. MM. V. Merg et P. Muller ont préparé l'aniline et la diphénylamine en chauffant ensemble le phénol $C^{12}H^{6}O^{2}$ et le chlorure de zinc ammoniacal.

3°. Muller a également opéré avec le bromure de zinc ammoniacal, ce qui lui a permis par une réaction analogue à la précédente, d'obtenir avec les xylénols diverses xylidines, et des dixylylamines.

M. R. Lloyd poursuivant ce genre de recherches, a obtenu plusieurs bases homologues de l'aniline, en chauffant les phénols correspondants avec du bromure de zinc ammoniacal, ou du chlorhydrate d'ammoniaque. Il s'est formé simultanément dans ces diverses réactions, comme dans le cas précédent les amines primaires et secondaires des phénols suivants avec lesquels on a opéré : isobutylphénol, isoamylphénol, thymol et carvacrol.

4°. Le mode de formation le plus général, observé jusqu'à présent, et qui sert en même temps de procédé de préparation a pour point de départ les carbures et non les phénols, au moins pour les alcalis des phénols, monoatomiques. Il a été indiqué par M. Zinin.

Le carbure aromatique correspondant à l'amine que l'on veut obtenir, est d'abord traité par l'acide azotique, ce qui donne un dérivé nitré, dans lequel, par un trai-

tement avec les agents réducteurs, les éléments nitreux se changent en ammoniaque.

$$C^{12}H^{6} + AzO^{6}H = C^{12}H^{4}(AzO^{4}H) + H^{2}O^{2}$$
$$C^{12}H^{4}(AzO^{4}H) + 3H^{2} = C^{12}H^{4}(AzH^{3}) + 2H^{2}O^{2}$$

Les réducteurs dont l'usage a été préconisé pour ces opérations, sont : le sulfure d'ammonium ou les sulfhydrates alcalins (Zinin), le zinc et l'acide chlorhydrique (Hofmann), le zinc et l'eau (Kremer) l'étain et l'acide chlorhydrique (Roussin) le fer et l'acide acétique (Béchamp).

Cette méthode est générale, et permet d'obtenir la série des amines dérivés des monophénols. Il est bon toutefois de dire que les plus connues de ces bases dérivent du phénol ordinaire, des crésylols et des naphtols.

Lorsqu'on opère avec la benzine, aucune précaution n'est nécessaire, le produit obtenu est toujours le même; il n'en est plus ainsi avec les homologues supérieurs de ce carbure. L'action de l'acide azotique sur le toluène par exemple, fournit trois nitrotoluènes isomères, qui par réduction engendreront trois toluidines isomères, répondant aux dénominations : ortho, méta et para.

L'industrie chimique prépare des toluidines en grande quantité, le produit commercial provient de la réduction du produit brut formé dans l'action de l'acide azotique sur le toluène ; il est constitué par un mélange d'orthotoluidine, ou pseudotoluidine, et de paratoluidine dans lequel ce dernier isomère domine.

Avec les autres homologues de la benzine, nous verrions également la question se compliquer par le fait du genre d'isomérie particulière à la série aromatique.

A côté des diverses amines des phénols homologues du phénol ordinaire, on connaît les amines dérivées des alcools isomériques, telles que la benzylamine, $C^{14}H^{9}Az$, correspondant à l'alcool benzylique ; les modes de formation de ces dernières sont un peu différents de ceux des phénolamines.

La méthode de la réduction des dérivés nitrés peut servir aussi à la préparation des diamines ; M. Zinin par la réduction de la dinitrobenzine $C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}$ a obtenu la phénylène-diamine $C^{12}H^{8}Az^{2}$. La réaction est la même que celle qui donne l'amiline avec la nitrobenzine.

$$C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2} + 6\,H^{2} = C^{12}H^{8}Az^{2} + 4H^{2}O^{2}.$$

Cette phénylène diamine, peut être considérée comme un dérivé disubstitué de la benzine, et présentera les trois isomères, ortho, méta et para ; on en connaît en effet trois, qui ont été obtenues par la réduction des anilines nitrées correspondantes.

Les amines secondaires, se préparent en faisant agir sur les amines primaires, des éthers iodhydriques, azotiques, ou chlorhydriques, correspondant au carbure que l'on veut introduire dans la molécule de l'alcali.

$$C^{2}H^{2}(HI) + C^{12}H^{7}Az = C^{2}H^{2}(C^{12}H^{7}Az)\,HI.$$

On obtient ainsi la méthyl-aniline, isomérique avec les toluidines, les méthyl-toluidines $C^{2}H^{2}(C^{14}H^{9}Az)$, isomériques avec les xylidines, etc.

La diphénylamine, $(C^{12}H^{4})^{2}\,AzH^{3}$, en particulier, découverte par Hofmann, se prépare en faisant agir en vase fermé à 260° un sel d'aniline sur l'aniline

$$C^{12}H^{4}AzH^{3} + C^{12}H^{4}AzH^{3}HCl = (C^{12}H^{4})^{2}\,AzH^{3} + AzH^{4}Cl.$$

Les amines tertiaires, s'obtiennent par la méthode indiquée à propos des amines secondaires; telles sont, la diméthyl-aniline $(C^2H^2)^2\ C^{12}H^4AzH^3$ isomérique avec les méthyl-toluidines, les diméthyl-toluidines, $(C^2H^2)^2\ C^{12}H^4Az^3$, la méthyl-diphénylamine $(C^2H^2)\ (C^{12}H^4)^2\ AzH^3$ la diphénylaniline, ou triphénylamine, $(C^{12}H^2)^3\ AzH^3$, etc...

Les amines dérivées des phénols monoatomiques, sont alcalines au tournesol, et en général peu solubles dans l'eau. Avec les acides, elles forment des sels cristallisables, mais leurs propriétés alcalines sont peu marquées. M. Louguinine, a mesuré notamment la chaleur dégagée dans la neutralisation de l'aniline par l'acide chlorhydrique en solutions étendues,et l'a trouvée égale à + 7 cal. 4 tous les corps étant dissous.

Les chlorures acides, et les anhydrides agissant sur l'aniline donnent des anilides,

$$C^4H^3ClO^2 + C^{12}H^7Az = C^{16}H^9AzO^2 + HCl.$$

Ce composé, l'acétanilide, par sa génération répond à la formule suivante :

$$C^4H^4O^4 + C^{12}H^7Az - H^2O^2.$$

Il se forme du reste, en faisant bouillir équivalents égaux d'acide acétique cristallisable et d'aniline.

Les autres bases donneraient des dérivés correspondant aux anilides.

Ces bases jouent un grand rôle dans l'industrie des matières colorantes, ainsi que leurs dérivés méthylés.

L'oxydation de ces bases, ou de ces bases méthylées, notamment pour l'aniline et les toluidines, donne des produits utilisés comme matières colorantes.

Un mélange de deux molécules d'aniline, et d'une molécule de paratoluidine soumis à l'oxydation, donne la rosaniline (α) $C^{38}H^{19}Az^{3}O^{2}$, que MM. Fischer ont rattachée au triphénylméthane, en la reproduisant à l'aide de ce carbure.

On connaît aussi des dérivés amidés que l'on peut assimiler à des dérivés des diphénols. Ainsi les phénols mononitrés, $C^{12}H^{4}(AzO^{4}H)O^{2}$, soumis à la réduction par les procédés indiqués à propos des carbures nitrés, donnent des amido-phénols, $C^{12}H^{4}(AzH^{3})O^{2}$ que l'on pourrait considérer comme des diphénols, dans lesquels une molécule d'eau aurait été remplacée par une molécule d'ammoniaque.

$$C^{12}H^{2}(H^{2}O^{2})(H^{2}O^{2}) + AzH^{3} = C^{12}H^{2}(AzH^{3})(H^{2}O^{2}) + H^{2}O^{2}.$$

On les regarde plutôt comme des dérivés des phénols monoatomiques, et on les appelle aussi quelquefois oxyphénylamines.

Les amidophénols, $C^{12}H^{5}(AzH^{2})O^{2}$ dérivés du phénol ordinaire, sont au nombre de trois obtenus par la réduction de trois mononitrophénols ortho, méta et para.

Les dinitrophénols par réduction donneront des diamido phénols, et les trinitrophénols, des triamidophénols, $C^{12}H^{3}(AzH^{2})^{3}O^{2}$.

La réduction des composés polynitrés peut porter seulement sur un seul groupe hypoazotique AzO^{4} ou bien sur deux groupes, ou sur les trois ; on obtiendra ainsi successivement avec l'acide picrique $C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$, ou phénol trinitré, l'amido-dinitrophénol ou acide picramique, $C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{2}(AzH^{2})O^{2}$ le diamiodonitrophénol $C^{12}H^{3}(AzO^{4})(AzH^{2})^{2}O^{2}$, et enfin le triamidophénol $C^{12}H^{3}(AzH^{2})^{3}O^{2}$.

Les phénols polyatomiques nitrés, donneront également par réduction des dérivés amidés ; avec la mononitro-résorcine, $C^{12}H^{5}(AzO^{4})O^{4}$, par exemple, on aura la résorcine monoamidée $C^{12}H^{5}(AzH^{2})O^{4}$, avec la résorcine dinitrée, $C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{2}$, la diamido résorcine

$$C^{12}H^{4}(AzH^{2})^{2}O^{4}$$

La résorcine tri-nitrée, pourra donner par réduction incomplète, des composés analogues aux amidonitrophénols ; citons notamment l'acide styphnamique

$$C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{2}(AzH^{2})O^{4}$$

ou amidorésorcine dinitrée, correspondant à l'acide picramique dérivé de l'acide picrique.

Les réductions incomplètes des polynitrophénols, s'obtiennent facilement en employant comme réducteur le sulfhydrate d'ammoniaque en solution alcoolique.

Ces réactions, appliquées au pyrogallol, permettront d'obtenir les dérivés correspondants ; le nitro-pyrogallol réduit par l'acide chlorhydrique et l'étain, donnera un chlorhydrate d'amido pyrogallol, $C^{12}H^{5}(AzH^{2})O^{6}HCl$..

Ces composés présentent un grand intérêt; ils jouissent de propriétés basiques, les sels de ces amido-phénols cristallisent facilement pour la plupart. En même temps ils conservent leur fonction phénolique, par conséquent ils sont susceptibles de fournir des dérivés de substitution, chlorés, bromés, iodés, que l'on obtiendra en réduisant les phénols chloro-bromo-iodo-nitrés, et des éthers; l'éther méthylique du paraamidophénol par exemple, n'est autre que l'anisidine de M. Cahours.

Pour terminer, les composés dérivés des phénols,

contenant de l'azote, nous citerons les dérivés diazoïques, que l'on obtient soit dans l'oxydation des amines phénoliques, soit par l'action de l'acide azoteux sur les sels d'amido-phénols. Dans le dernier cas, on obtient des composés que l'on considère généralement comme dérivés diazoïques des phénols, tels que les diazophénols $C^{12}H^{4}Az^{2}O^{2}$. Ces composés sont très instables ; à l'état libre ils se décomposent facilement, et leurs sels comme nous l'avons vu plus haut se décomposent également sous l'influence de l'eau pour donner des phénols.

Paris. — Typ. A. PARENT, A. DAVY, successeur, imp. de la Fac. de méd., 52, rue Madame et rue Corneille, 3.


IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE